



# TU Clausthal

**Vergleichende Untersuchungen zur Aufbereitung komplexer,  
sondermetallhaltiger Sulfiderze mittels Flotation und hydro-  
metallurgischer Verfahren im Hinblick auf eine optimierte  
Wertstoffgewinnung**

## **Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von

M. Sc. Andrea Haas

aus Bad Schwalbach

genehmigt von der Fakultät für Energie- und Wirtschaftswissenschaften der  
Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Februar 2020

**Dissertation Technische Universität Clausthal 2020 (D 104)**

Dekan: Prof. Dr. rer. nat. habil. Bernd Lehmann

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr.-Ing. Norbert Meyer

Hauptberichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Daniel Goldmann

Mitberichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Oliver Langefeld

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich meinen Dank den nachstehenden Personen entgegenbringen, ohne deren Unterstützung diese Dissertation während meiner Anstellung als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Aufbereitung, Deponietechnik und Geomechanik, Lehrstuhl für Rohstoffaufbereitung und Recycling der TU Clausthal nur schwerlich möglich gewesen wäre.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Daniel Goldmann für die freundliche Betreuung, die zahlreichen Denkanstöße zur richtigen Zeit sowie für die Möglichkeit vielfältige Erfahrungen sowohl im Bereich der Rohstoffaufbereitung als auch durch diverse Weiterbildungen sammeln zu dürfen. Herrn Prof. Dr.-Ing. Oliver Langefeld danke ich vielmals für die Übernahme des Mitberichterstatters.

Darüber hinaus bedanke ich mich herzlich bei Prof. Dr. rer. nat. habil. Ulrike Stadtmüller der Hochschule RheinMain für den Zuspruch diesen Weg zu gehen sowie die von Beginn an stets ermutigenden und positiven Worte.

Ein besonders wichtiger Bestandteil der Arbeit stellen die chemischen Analysen dar, auf denen meine Auswertungen basieren. Für ihren unermüdlichen Einsatz zur Generierung von Analyseergebnissen bin ich Petra Sommer, Friederike Schubert, Heike Große sowie Silke Schlenczek sehr dankbar. Besonders hervorheben möchte ich noch die beiden Akademischen Oberräte Dr.-Ing. Volker Vogt und Dr.-Ing. Jörg Kähler für die Bereitschaft allzeit aufkommende Fragen mit mir zu erörtern und zu diskutieren. Des Weiteren geht ein großes Dankeschön an das geduldige und nervenstarke Organisationstalent Frau Katja Geyer mit ihrer alltäglichen Portion Humor. Für die kritische Durchsicht der Dissertation, die konstruktiven Anmerkungen sowie die damit verbundenen Gespräche danke ich Prof. Dr. rer. nat. habil. Ulrike Stadtmüller, Dr.-Ing. Volker Vogt, Dr.-Ing. Jörg Kähler sowie Robert Quensel, Bettina Martin und Sabrina Schwarz. Für die ebenso konstruktive Unterstützung bei der Präsentationsvorbereitung geht ein ganz herzliches Dankeschön an Dr.-Ing. Asja Mrotzek-Blöß, Dr. rer. nat. Stephan Blöß sowie Dr.-Ing. Boris Breitenstein. Für ein immer offenes Ohr und gemeinsames Brainstorming auf der Suche nach Problemlösungen möchte ich all meinen Kollegen und im Besonderen Sarah Tuchtfeld, Sabrina Schwarz und Alexander Gaun danken.

Last but not least danke ich meinen Eltern für ihre unentwegte Unterstützung in allen Lebenslagen.







# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	1
2	Stand der Technik .....	3
2.1	Sulfiderzaufbereitung .....	3
2.2	Gallium-Gewinnung .....	7
2.3	Indium-Gewinnung .....	8
3	Geologische Grundlagen .....	9
3.1	Entstehung hydrothermaler Ganglagerstätten .....	9
3.2	Charakterisierung der Lagerstätte Lautenthal im Harz .....	10
3.3	Steckbriefe der wichtigsten Ziel- und Begleitminerale und -metalle .....	12
3.3.1	Zinkblende (Sphalerit) .....	13
3.3.2	Bleiglanz (Galenit) .....	13
3.3.3	Kupferkies (Chalkopyrit) .....	13
3.3.4	Gallium .....	14
3.3.5	Indium .....	14
4	Verfahrenstechnische Grundlagen .....	16
4.1	Zerkleinerung .....	16
4.1.1	Backenbrecher .....	16
4.1.2	Walzenmühle .....	17
4.1.3	Mahlkörpermühlen .....	18
4.2	Bestimmung des Arbeitsindex nach Bond .....	20
4.3	Bergevorabscheidung .....	21
4.4	Sortiervverfahren .....	22
4.4.1	Sortierung nach der Dichte .....	22
4.4.2	Flotation .....	24
4.4.2.1	Der Flotationsprozess .....	24
4.4.2.2	Flotationsreagenzien .....	25
4.4.2.3	Weitere Einflussgrößen .....	30

4.4.2.4	Ökonomische und ökologische Aspekte der flotativen Erzaufbereitung	33
4.5	Rösten .....	36
4.6	Hydrometallurgische Verfahren .....	37
4.6.1	Laugung .....	37
4.6.1.1	Grundlagen der Laugung	38
4.6.1.2	Sulfidlaugung	39
4.6.1.3	Oxidlaugung	40
4.6.2	Ionenaustauscher .....	41
4.6.2.1	Kapazität	43
4.6.2.2	Selektivität	43
4.6.2.3	Partikelgröße	44
4.6.2.4	Chemische und physikalische Beständigkeit	44
4.6.2.5	Vernetzung	45
4.6.2.6	Quelleigenschaften	45
4.6.2.7	Regeneration	45
4.6.2.8	Betriebsweisen von Ionenaustauschern	46
5	Material & Methoden.....	48
5.1	Material .....	48
5.2	Versuchsdurchführungen.....	49
5.3	Analytik.....	50
5.3.1	Chemische Analytik .....	50
5.3.2	Mineralogische Analytik .....	50
5.3.2.1	Röntgendiffraktometer	50
5.3.2.2	Mineral Liberation Analyzer (MLA)	50
5.3.3	Partikelmesstechnik.....	51
5.4	Charakterisierung der eingesetzten Flotationsreagenzien .....	51
5.5	Charakterisierung der eingesetzten Ionenaustauscherharze .....	52
5.5.1	Lewatit® MonoPlus TP 207.....	52
5.5.2	Puromet™ MTS 9570 .....	53
5.5.3	Amberlite™ IRC 748 .....	53
5.5.4	Puromet™ MTS 9850 .....	54



5.5.5	Resinex™ CH-28.....	54
5.5.6	Resinex™ CH-23.....	55
6	Ergebnisdarstellung der Untersuchungen zur Aufbereitung zweier HT-Metall- führender Blei-Zink-Erze .....	57
6.1	Mineralogisch-chemische Charakterisierung der Sulfiderze.....	57
6.1.1	Makroskopische Bestimmung der Paragenese und des Verwachsungs- grades an ausgewählten Handstücken .....	57
6.1.2	Röntgendiffraktometeranalyse.....	59
6.1.3	Chemische Analyse .....	60
6.2	Zerkleinerung.....	61
6.2.1	Grob- & Mittelzerkleinerung.....	62
6.2.2	Feinzerkleinerung .....	63
6.2.2.1	Ergebnisse der Zerkleinerung des Blei-Zink-Erzes Querschlag 500 West	64
6.2.2.2	Ergebnisse der Zerkleinerung des Blei-Zink-Erzes Querschlag 700 West	67
6.2.3	Siebmetallanalyse der beiden Blei-Zink-Erze .....	67
6.2.4	Bondindex.....	69
6.3	Flotation.....	71
6.3.1	Ergebnisdarstellung der Flotation des Blei-Zink-Erzes 500 West .....	71
6.3.1.1	Sammler-Screening in Abhängigkeit des pH-Werts	72
6.3.1.2	Variation der Sammlerkonzentration	76
6.3.1.3	Einsatz eines Zinkdrückers zur selektiven Flotation der Wertstoff- komponenten	80
6.3.1.4	Variation der Sammler-Konditionierungszeit	83
6.3.1.5	Flotationsverhalten der Wertminerale in Abhängigkeit der Zeit	84
6.3.1.6	Untersuchung der Flotationskonzentrate	85
6.3.2	Beste Ergebnisse der Flotation des Blei-Zink-Erzes 700 West.....	89
6.4	Atmosphärische Laugung und ionenselektive Trennung mittels Ionenaus- tauscher.....	91
6.4.1	Ergebnisse des Röstens und der atmosphärischen Laugung der generierten Zinkkonzentrate 500 West.....	92

6.4.1.1	Rösten der generierten Zinkkonzentrate 500 West zur Verbesserung der hydrometallurgischen Verarbeitung	92
6.4.1.2	Laugung der Flotationskonzentrate 500 West	96
6.4.2	Ergebnisse des Röstens und der atmosphärischen Laugung des Blei-Zink-Erzes 700 West .....	98
6.4.2.1	Rösten der generierten Zinkkonzentrate 700 West zur Verbesserung der hydrometallurgischen Verarbeitung	98
6.4.2.2	Laugung der Flotationskonzentrate 700 West	99
6.4.3	Fällungsreihe der generischen Lösungen 500 West und 700 West .....	101
6.4.4.	Ionenaustauscher-Screening in Abhängigkeit des pH-Werts und der Ionenaustauscherkonzentration für die generische Lösung 500 West .....	104
6.4.5	Ergebnisse der ionenselektiven Abtrennung der HT-Metalle mittels Ionenaustauscher für das Blei-Zink-Erz 700 West.....	110
6.4.6	Beladung und Regenerierung der Ionenaustauscherharze.....	114
6.4.7	Weiterverarbeitung der Regeneratlösung .....	115
6.4.8	Übertragung der Ergebnisse auf die reale Laugungslösung .....	116
6.5	Alternative Verfahrensrouten mittels Dichtentrennung am Beispiel des Pb-Zn-Erzes aus Querschlag 500 W .....	118
6.5.1	Berechnung der Anreicherungskriterien .....	119
6.5.2	Bestimmung des Aufschlussgrades des Ausgangsmaterials .....	120
6.5.3	Untersuchungen zur Dichtentrennung mittels Nassherd .....	122
6.5.4	Aufschlussuntersuchung der generierten Nassherd-Fractionen .....	127
6.5.5	Laugung der Nassherdkonzentrate .....	129
7	Zusammenfassung .....	133
8	Ausblick .....	136
	Literaturverzeichnis.....	138
	Abbildungsverzeichnis .....	VI
	Tabellenverzeichnis.....	XIII
	Symbolverzeichnis .....	XV
	Abkürzungsverzeichnis .....	XVII

# 1 Einleitung

Rohstoffe sind seit alters her eine wesentliche Voraussetzung für die (Weiter)Entwicklung von Gesellschaft und Industrie. Dabei spielen sowohl die mineralischen Massenrohstoffe wie etwa Sand und Gips, die metallischen Massenrohstoffe wie Eisen, Kupfer oder Aluminium eine entscheidende Rolle als auch jene Rohstoffe, welche in nur vergleichsweise geringen Mengen eingesetzt werden und gerade für die heutige und zukünftige Produktion von Hochtechnologieprodukten von besonderer Relevanz sind. Die Verfügbarkeit dieser wirtschaftsstrategischen und Hochtechnologie-relevanten Rohstoffe ist jedoch begrenzt, weshalb viele von ihnen auf der Liste der kritischen Rohstoffe 2017 der Europäischen Kommission geführt werden. Selbst bei einem flächendeckenden und effizienten Recycling ist der steigende Rohstoffbedarf aus Abfällen nicht zu decken, weshalb auch in Zukunft auf die Primärrohstoffproduktion nicht verzichtet werden kann. Zahlreiche wirtschaftsstrategische Rohstoffe bilden keine eigenständigen Erzminerale aus, sondern liegen als Begleitelemente in anderen Wertträgern vor oder sie treten nicht in ausreichend hoher Konzentration auf, um eine darauf abgestimmte Erzgewinnung aufzubauen. Vielmehr steht die Gewinnung der Hauptmetallträger bzw. jener Mineralphasen im Fokus, welche den höchsten ökonomischen Vorteil erzielen. Eine weitere Herausforderung liegt in den heterogenen Vorkommen der Begleitelemente, da es zu starken Schwankungen in den Konzentrationen bis hin zum Fehlen der Sondermetalle in den jeweiligen Hauptmetallträgern kommen kann.

Um diesen Herausforderungen zu begegnen und eine umfassende Rohstoffsicherung anzustreben, hat das Bundesministerium für Bildung und Forschung das Verbundprojekt „Hochtechnologie-relevante Metalle in deutschen sulfidischen Buntmetallerzen – Ressourcenpotentialabschätzung (HTMET)“ gefördert. In diesem Projekt arbeiten die Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, die Recylex GmbH sowie das Clausthaler Umwelttechnik-Institut GmbH, das Department Angewandte Geowissenschaften und Geophysik der Montanuniversität Leoben sowie das Institut für Aufbereitung, Deponietechnik und Geomechanik der Technischen Universität Clausthal an dem gemeinsamen Ziel das Rohstoffpotential der Hochtechnologie-relevanten Begleitelemente systematisch abzuschätzen, zu bewerten, Aufbereitungsuntersuchungen durchzuführen und die Ergebnisse anschließend in einer Datenbank zu katalogisieren. Der Fokus liegt hierbei auf der Untersuchung von sulfidischen Buntmetallerzen, welche die Sondermetalle Indium, Germanium und Gallium führen.

Im Rahmen des Projektes entstand die vorliegende Arbeit am Institut für Aufbereitung, Deponietechnik und Geomechanik der Technischen Universität Clausthal, die sich mit der Entwicklung eines Aufbereitungsprozesses, von der Zerkleinerung bis hin zur ionenselektiven Trennung mittels Ionenaustauschern, zweier Gallium- bzw. Indium-haltiger sulfidischer Blei-Zink-Erze aus Lautenthal im Harz beschäftigt, welche in der vorliegenden Dissertation vorgestellt werden.

Bevor die Untersuchungsergebnisse detailliert beschrieben werden, wird zunächst skizziert, über welche Verfahrensschritte der Großteil der sulfidischen Rohstoffe derzeit gewonnen wird (Kapitel 2). Dabei ist das Vorgehen in der Regel den chemischen und geologischen Verhältnissen geschuldet. Zum besseren Verständnis wird die vorliegende Lagerstätte mit ihrer Entstehungsgeschichte kurz erläutert und die hier relevanten Mineralien und Metalle vorgestellt (Kapitel 3). Um etablierte verfahrenstechnische Prozesse auf die vorliegende Fragestellung anzuwenden, müssen diese dem Ziel entsprechend ausgewählt und eingesetzt werden; die darauf basierenden Maschinen und Prozesse finden sich in Kapitel 4. Die verwendeten Materialien und Methoden werden anschließend in Kapitel 5 dargestellt.

Darauf aufbauend wird erklärt, mit welchen Schritten sich Gallium und Indium aus dem vorliegenden Material gewinnen lassen; die relevanten Ergebnisse werden dargelegt, analysiert und diskutiert (Kapitel 6).

Die Zusammenfassung (Kapitel 7) wird ergänzt durch einen Ausblick (Kapitel 8) auf noch offene Fragestellungen sowie auf die Potentiale, die sich mit dem neu entwickelten Verfahrensschritt bieten. Denn in einer Zeit von stetig steigender Nachfrage an Rohstoffen bei gleichzeitig rückläufigen Ressourcen und dem allgemeinen Streben nach Nachhaltigkeit sollte eine ganzheitliche Wertschöpfung aus Primärrohstoffen von Beginn an vorangetrieben werden, da eine Rückgewinnung von Wertstoffen aus anfallenden oder bereits abgelagerten Prozessrückständen (Schlämmen, Tailings) sich oftmals als schwierig erweist.

## 2 Stand der Technik

Für die Aufbereitung von Primärrohstoffen gibt es unterschiedliche Grundoperationen, welche in der Regel mit der Zerkleinerung beginnen. Darauf aufbauend oder in Kombination folgen die Klassierung und die Anreicherung. Auf die erfolgreiche Aufkonzentrierung der Wertstoffe kann, je nach Art der Anreicherung, eine Entwässerung folgen. Den letzten Prozessschritt stellen für gewöhnlich die hydrometallurgische Verarbeitung wie beispielsweise die Laugung und nachfolgende Stufen bzw. die pyrometallurgische Verarbeitung dar [1]. Jede der Grundoperationen kann zusätzlich in weitere Prozesse unterteilt werden.

### 2.1 Sulfiderzaufbereitung

Der erste Schritt der Zerkleinerung von Erzen beginnt mit einer Grobzerkleinerung, welche meist zweistufig mit Hilfe unterschiedlicher Brecher erfolgt. Die erste Stufe kann mit Backenbrechern oder Kreiselbrechern realisiert werden, die das Roherz von  $< 1,5$  m auf Produktkorngrößen von 10 - 20 cm zerkleinern. Die zweite Brecherstufe wird mit Kegel-, Walzen- oder aber Prallbrechern umgesetzt. Optional kann eine dritte Stufe nachgeschaltet werden. Die finale Korngröße nach dem Brechen liegt zwischen 0,5 cm und 2 cm. Die weitere Feinzerkleinerung kann sowohl durch trockene als auch durch nasse Mahlung erfolgen. Als geeignete Aggregate stehen dafür Kugel- oder Stabmühlen sowie (Semi-) Autogenmühlen oder Gutbettwalzenmühlen zur Verfügung, welche das Erz auf Korngrößen zwischen 25  $\mu\text{m}$  und 300  $\mu\text{m}$  heruntermahlen [2] [3]. Jeder Zerkleinerungsstufe ist eine Klassierung angeschlossen, um anfallendes Überkorn abzutrennen und der jeweiligen Zerkleinerung wieder zuzuführen. Ebenso ist es üblich, der Zerkleinerung eine Klassierung vorzuschalten. Dies hat mehrere Ziele; zum einen dient diese der Schutzsiebung, so dass zu großes Material nicht in den Brecher gelangen und zum anderen kann der Massendurchsatz der Brecher, durch Abtrennung von Material mit Produktqualität, erhöht werden [1] [2] [3].

Die Anreicherung des Erzes ist in den meisten Fällen von großer Bedeutung, da die Konzentrationen der Zielminerale zu gering für eine direkte Verarbeitung sind. Diese Anreicherung beruht auf physiko-chemischen Eigenschaften der Minerale und kann sowohl durch Flotation, Magnetscheidung und elektrostatische Sortierung als auch über die spezifische Dichte und sensorgestützte Verfahren realisiert werden [1] [2] [3].

Die Flotation ist das am häufigsten eingesetzte Verfahren zur Anreicherung von Erzen, insbesondere von Zink-, Blei-, Kupfer- sowie deren Komplexerzen. Eine Übersicht über

durchschnittliche Gehalte von sulfidischen Erzen sowie die Gehalte, welche nach der flotativen Aufbereitung in den Konzentraten erzielt werden können, ist in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Durchschnittliche Gehalte der Hauptmetalle vor und nach der flotativen Aufbereitung, nach [2] [4] [5]

	<i>Ag</i> [ppm]	<i>Cu</i> [% ]	<i>Fe</i> [%]	<i>Pb</i> [%]	<i>Zn</i> [%]
<i>Zinkerz</i>					
<i>Roherz</i>					4,0
<i>Zn-Konzentrat</i>					50 - 60
<i>Bleierz</i>					
<i>Roherz</i>	40 - 150			1,0 - 2,5	3 - 15
<i>Pb-Konzentrat</i>	< 1.500	< 3		45 - 75	< 15
<i>Blei-Zink-Erz</i>					
<i>Roherz</i>	40 - 150		5,5	1,0 - 2,5	3 - 15
<i>Pb-Konzentrat</i>	800		5,5	65	3,5
<i>Zn-Konzentrat</i>	90		6,5	1,5	55
<i>Rückstände</i>	9		4,5	0,13	0,36 - 1,0
<i>Kupfererz</i>					
<i>Roherz</i>		0,5 - 2			
<i>Cu-Konzentrat</i>		20 - 30			

Im Vergleich zu weiteren Nicht-Eisenerzen wird die Anreicherung von Zinkerzen als schwieriger angesehen, da die Vielfalt an Zinkmineralen weitaus größer ist als jene der anderen. Nicht zuletzt werden aus diesem Grund heutzutage etwa 90 % des Zinks flotativ ausschließlich aus Zinkblende (ZnS) gewonnen. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, enthält ein sulfidisches Zinkerz etwa 4 % Zink; die Konzentration kann jedoch durch Flotation auf 50 % bis 60 % angehoben werden. Typische Reagenzien sind hierbei klassisch Xanthate oder angepasste Reagenzienregime als Sammler, Zinksulfat (ZnSO<sub>4</sub>) als Drücker sowie Kupfersulfat (CuSO<sub>4</sub>) als Beleber (Definitionen zu Flotationsreagenzien können Kapitel 4.4.2.2 entnommen werden). Für oxidische Zinkminerale wie Zinkit (ZnO) oder Willemit (Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) werden auch Anreicherungsverfahren nach der spezifischen Dichte mittels Setzmaschinen oder Hydroherde angewandt [4].

Der Großteil der Bleigewinnung basiert in erster Linie auf der Flotation von Bleiglanz (PbS), es sind jedoch auch hier Verfahren der Dichtentrennung durchaus üblich. In der Flotation von Bleiglanz werden mehrheitlich Xanthate bei leicht alkalischer Trübe eingesetzt, so dass, wie in Tabelle 1 zu sehen ist, Gehalte von bis zu 75 % Blei im Konzentrat erzielt werden können, üblicherweise jedoch erst nach mehreren Flotationsstufen (vgl.

Abbildung 1). Ein häufiges Begleitelement des Bleiglanzes ist Silber, welches ebenfalls in das Bleikonzentrat ausgebracht wird [5].

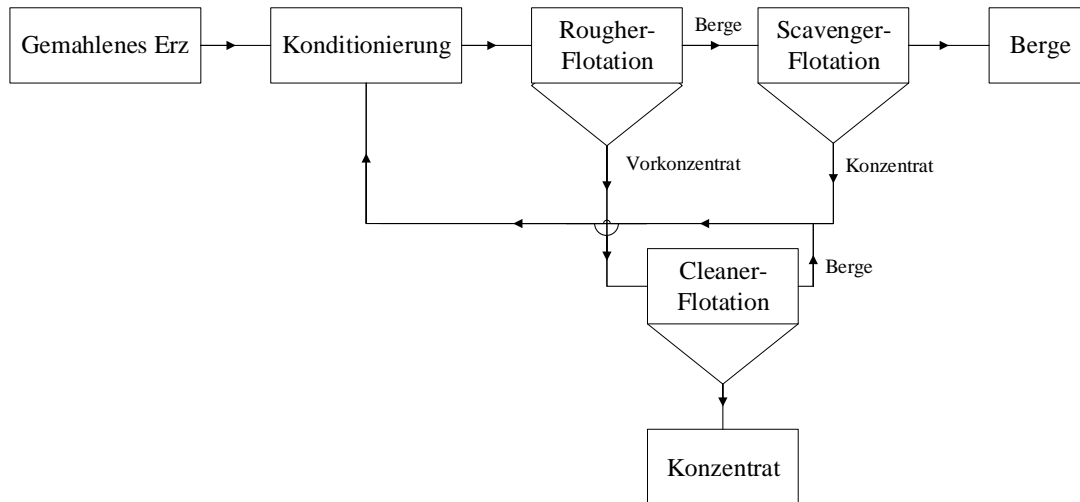


Abbildung 1: Klassische Verschaltung einer mehrstufigen Flotation, nach [2]

Die Verschaltung einer mehrstufigen Flotation besteht zumeist aus drei Flotationsstufen: der Rougher-, Scavenger- und Cleaner-Flotation. In der ersten Stufe, der Rougher-Flotation, wird häufig die Konditionierung mit den Reagenzien vorgenommen und der Großteil des Wertstoffes in einem Vorkonzentrat ausgebracht. In der Scavenger-Flotation werden die Berge der Rougher-Stufe nachflotiert, um so ein Zwischenprodukt mit geringeren Wertstoffkonzentrationen herzustellen. Dieses wird in die Konditionierung und somit in die Rougher-Flotation zurückgeführt. Die dritte Stufe wird als Cleaner-Flotation bezeichnet, hier wird das Vorkonzentrat der Rougher-Flotation gereinigt, so dass ein möglichst reines Konzentrat generiert wird. Die Rückstände der dritten Prozessstufe werden gemeinsam mit dem Konzentrat der Scavenger-Flotation in die Konditionierung zurückgeführt [6]. Handelt es sich bei dem Roherz um ein gemischtes Blei-Zink-Erz, so werden die Rohstoffe in jeweils eigenen Flotationsstufen gewonnen, so dass nach der Aufbereitung ein Blei- und ein Zinkkonzentrat vorliegt. Die erzielbaren Konzentrationen sind Tabelle 1 zu entnehmen. Häufige Begleitminerale in sulfidischen Mischerzen sind Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ) und Pyrrhotin ( $\text{FeS}$  bis  $\text{Fe}_x\text{S}_{x+1}$ ). Zum Drücken von Pyrit wird vielfach Natriumcyanid eingesetzt [2]. Ebenfalls aus Tabelle 1 ist zu entnehmen, dass der Zielmetallgehalt in Kupfererzen am geringsten ist, er liegt zwischen 0,5 % und 2 %. Die Anreicherung durch Flotation und nachfolgende Eindickung erzielt finale Konzentrationen zwischen 20 % und 30 % Kupfer. Auch für die Kupferflotation kommen Xanthate und dedizierte Mischungen als Sammler und Natriumcyanid als Drücker zum Einsatz [2]. Nach Herstellung marktfähiger Produktqualitäten mit Hilfe der Flotation gelangen diese in einem

nächsten Schritt in die Entwässerung, was in der Regel über Eindicker und Filter realisiert wird [7].

Im Anschluss an die Entwässerung können die Konzentrate hydrometallurgisch oder pyrometallurgisch verarbeitet werden. Nach derzeitigem Stand der Technik sind in der hydrometallurgischen Aufbereitung von Sulfiden drei unterschiedliche schwefelsaure Laugungsverfahren in der Anwendung:

- die Drucklaugung
- der Albion-Prozess (Laugung bei Atmosphärendruck) und
- die Laugung nach der Sulfid-Röstung.

Die Drucklaugung wird in Autoklaven durchgeführt, in denen eine Temperatur von 150 °C sowie ein Sauerstoffpartialdruck von 11 bar angelegt werden. Die Drucklaugung erfolgt über zwei Stufen. In der ersten Laugungsstufe werden mit Hilfe von gering konzentrierter Schwefelsäure zwischen 75 % und 85 % des Zinksulfids in die gelöste Form des Zinksulfats überführt (vgl. Kapitel 4.6.1.2, Gleichung ( 13 )). Als Feststoffe bleiben auf diese Weise elementarer Schwefel sowie Fe(III)oxid und Jarosit ( $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) zurück. Die generierte Lauge enthält fast ausschließlich Zinksulfat und wird nach einer Reinigungsstufe in die Elektrolyse überführt. Die Rückstände der ersten Laugungsstufe beinhalten noch etwa 15 % Zink, sind jedoch, wie bereits beschrieben, auch reich an Eisenoxid und Schwefel. Diese Rückstände werden einer weiteren Drucklaugung zugeführt, wobei die Säurekonzentration höher ist als bei der ersten Laugung, so dass die verbleibende Zinkblende ebenfalls in Lösung gebracht werden kann. Die Lauge der zweiten Stufe wird anschließend in die erste Stufe integriert und weiterverarbeitet. Die sekundären Rückstände enthalten nun 0,3 % Zink, 20 % Eisen sowie 60 % Schwefel [8].

Der Albion-Prozess ist ein Verfahren zur oxidierenden Laugung unter Atmosphärendruck. Für den Einsatz von sulfidischen Erzen im Albion-Prozess muss eine Ultrafeinmahlung ( $x_{80} < 20 \mu\text{m}$ ) der Laugung vorausgehen, da sich die meisten Sulfide nicht ohne weiteres unter atmosphärischem Druck aufschließen lassen. Die Laugung wird in einem Reaktor bei einer Temperatur zwischen 93 °C und 98 °C durchgeführt. Eine Beheizung ist jedoch nicht notwendig, da die Oxidation der Sulfide exotherm abläuft und der Prozess somit autotherm betrieben werden kann. Der für die Oxidation benötigte Sauerstoff wird mit Hilfe von Lanzen (spezielle Ultraschallbegaser) in den Reaktor eingeblasen. Die vollziehende Laugung kann ebenfalls in zwei Stufen gegliedert werden. In der ersten Stufe werden die Sulfide in einem sauerstoffhaltigen sauren Milieu als Sulfate in Lösung gebracht, während im zweiten Schritt Verunreinigungen wie Eisen, Aluminium, Silizium



und andere Elemente durch Neutralisation aus der Lösung ausgefällt werden. Je nach Standortbedingungen des Reaktors kann die Neutralisation mittels Zinksulfat oder Kalk realisiert werden. Durch schrittweise Anhebung des pH-Wertes erfolgt die Ausfällung der Verunreinigungen, wobei das Eisen je nach Neutralisationsmittel als Goethit ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) oder Jarosit ausfällt [9].

Häufig werden sulfidische Erze vor einer hydrometallurgischen Behandlung geröstet, um die sulfidischen Phasen in oxidische, leichter laugbare Phasen umzuwandeln. Das auf diese Weise generierte Zinkoxid wird anschließend in einer zweistufigen schwefelsauren Laugung verarbeitet. Im ersten Schritt wird das Zinkoxid mit verdünnter Schwefelsäure gelaugt und ca. 80 % des Zinks in Lösung gebracht. Die Zinksulfatlösung kann noch Verunreinigungen von Kupfer, Cadmium und Kobalt enthalten, welche durch Zementation aus der Lauge entfernt werden. Nach der Reinigung wird die Lösung in die Elektrolyse überführt. Der anfallende Rückstand der ersten Laugungsstufe enthält noch etwa 10 % Zinkoxid, 66 % Zinkferrit ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) und 14 % Goethit, welcher mit höher konzentrierter Schwefelsäure gelaugt wird, um das verbleibende Zinkoxid in Lösung zu bringen. Der Zinkferrit geht als Zink- und Eisensulfat ebenfalls in Lösung, wobei das Eisen anschließend wieder als Jarosit gefällt wird. Als Rückstände verbleiben nicht lösliche Bestandteile der Gangart sowie Blei- und silberhaltige Verbindungen [8] [10].

## **2.2 Gallium-Gewinnung**

Das Hochtechnologiemetall Gallium wird zu etwa 90 % als Nebenprodukt der Aluminiumaufbereitung aus Bauxit gewonnen. Das Bauxit ist ein Sedimentgestein, welches ein Gemenge aus unterschiedlichen Aluminium-Hydroxidmineralen (Gibbsit, Böhmit und Diaspor) darstellt. Es durchläuft das sogenannte Bayer-Verfahren, in dem Bauxit unter Zugabe von Natronlauge fein vermahlen und anschließend stufenweise auf 270 °C aufgeheizt wird, so dass hauptsächlich die Aluminiumverbindungen, aber auch das Gallium in Lösung gehen. Es entsteht eine mit Aluminiumhydroxid hochgesättigte Natronlauge, welche Galliumkonzentrationen zwischen 70 mg/L und 150 mg/L aufweist. Da sich viele im Bauxit enthaltene Verunreinigungen (Eisenoxide, Titanoxid u.a.) im alkalischen Milieu nicht lösen, können diese durch Sedimentation abgetrennt werden. Jene Rückstände, auch Rotschlamm genannt, werden anschließend gewaschen und deponiert. Noch in der Natronlauge verbleibende Verunreinigungen können mittels einer Druckfilteranlage abgetrennt werden. Die Gewinnung des Aluminiums aus der Reinlauge wird durch Aufheben der Übersättigung mit Hilfe von Impfkristallen und Abkühlen der Lauge unter intensivem

Rühren realisiert. Nach dem sogenannten Ausrühren enthält die nun gesättigte Aluminiumhydroxid-Lösung Produktkristalle, die durch Filtration abgetrennt werden können. Die Kristalle werden in einer Wirbelschicht bei 1000 °C zu Aluminiumoxid calciniert, das mittels Schmelzflusselektrolyse zu Aluminium weiterverarbeitet wird. Die weiterhin gesättigte Lösung wird im Kreislauf geführt und kann nun wieder mit Bauxit beaufschlagt und temperiert werden [11] [12] [13]. Nach Abtrennen des Aluminiums kann das Gallium über unterschiedliche Verfahren aus der gesättigten Bayer-Lauge gewonnen werden [12] [14] [15] [16], wobei die Solvent-Extraktion nach Stand der Technik am häufigsten eingesetzt wird [17]. Mit der Extraktion können Reinheiten von 99 % bis 99,9 % erzielt werden. Für einige spezielle Anwendungsgebiete sind jedoch höhere Reinheiten bis zu 8N (99,999999 %) Voraussetzung. Dieses hochreine Gallium kann sowohl durch Kristallisation, vor allem aber mittels Zonenschmelzen erreicht werden [12] [14] [15].

Die Gewinnung von Gallium als Nebenprodukt der sulfidischen Zinkaufbereitung wird unterschiedlichen Quellen [14] [18] [19] [20] [21] zu Folge nur in geringem Umfang industriell betrieben. Dedizierte Verfahren werden jedoch nicht beschrieben, die Gewinnung dürfte aber wohl in ähnlicher Weise wie bei der Indium-Gewinnung aus Rückständen der Zinkmetallurgie stattfinden.

## **2.3 Indium-Gewinnung**

Da sich Indium hauptsächlich in Zinkblende anreichert, welche mit Kupferphasen vergesellschaftet vorliegt oder Kupferionen im Entstehungsprozess einbauen konnte (nähere Informationen in 3.3.5), wird es nach dem Stand der Technik als Nebenprodukt der Zinkverarbeitung gewonnen. In einem ersten Verfahrensschritt, der Flotation, wird das Indium im Zinkflotat angereichert. Anschließend wird das Konzentrat in Hinblick auf die Zinkgewinnung durch Elektrolyse oder Schmelzen weiterverarbeitet. Bei diesen Prozessschritten fallen Behandlungsrückstände wie Elektrolyseschlämme, Flugstäube und Schlacken an, in denen sich das Indium aufkonzentriert. Diese Rückstände werden nachfolgend mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{HCl}$  in Lösung gebracht [22] [23] [24]. Die weitere Anreicherung des Indiums aus der Laugungslösung kann in der Regel über zwei unterschiedliche Prozessschritte erfolgen. Entweder wird das Indium, welches als  $\text{In}^{3+}$  vorliegt, mittels Tributylphosphat extrahiert oder es wird als schwerlösliches Indiumphosphat ( $\text{InPO}_4$ ) ausgefällt. Anschließend ist eine salzsaure Laugung des Indiumphosphates notwendig, damit das Indium als Indium-III-Chlorid vorliegt. Die Indium-III-Chlorid-Lösung kann anschließend in eine Elektrolyse mit Quecksilberelektroden überführt werden. Je nach

Einsatzgebiet des Indiums sind jedoch hohe Reinheiten notwendig, welche durch zusätzliches Zonenschmelzen oder Schmelzflusselektrolyse realisiert werden können [22].

### **3 Geologische Grundlagen**

Das in dieser Arbeit vorliegende Material stammt aus Lautenthal im Oberharz, es handelt sich dabei um eine hydrothermale Ganglagerstätte. Deren Entstehung wird im Folgenden erläutert. Zudem werden die relevanten Hochtechnologie-Metalle (HT-Metalle) sowie deren Wirt- bzw. Begleitminerale charakterisiert.

#### **3.1 Entstehung hydrothermaler Ganglagerstätten**

Die Entstehung von hydrothermalen Lagerstätten wird oft mit magmatischen Prozessen in Verbindung gebracht. Dabei sind die Wechselwirkungen zwischen den Magmen und der Hydrosphäre von entscheidender Bedeutung. Kommt zirkulierendes Grundwasser oder vadoses Wasser mit Intrusivkörpern in Kontakt bzw. wird durch diese aufgeheizt, reagieren diese miteinander, so dass große Mengen an Ionen freigesetzt und mit dem Fluid abtransportiert werden [25]. Alternativ transportieren juvenile Wässer entsprechende Ionen. Zu den daraus resultierenden gelösten Bestandteilen gehören neben den Metallträgern hauptsächlich weitere Salze, Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ), Hydrogencarbonat ( $\text{HCO}_3^-$ ), Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ) und Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ), welche sich stark auf die Löslichkeit von Metallen auswirken. Dieses angereicherte Fluid wird als hydrothermale Lösung bezeichnet und kann Temperaturen von bis zu  $400\text{ }^\circ\text{C}$  besitzen [25] [26]. Bei der Erzgenese ist nicht nur die Temperatur der hydrothermalen Lösung ausschlaggebend, sondern auch der vorherrschende Druck, die chemische Zusammensetzung der Gesteine sowie der pH-Wert und das Redoxpotential. Gerade die Änderung des pH-Wertes hat einen großen Einfluss auf die Stabilität von Komplexen, in welchen oftmals Schwermetalle wie Kupfer, Zink und Blei transportiert werden. Das Redoxpotential ist insofern ein wichtiger Parameter, da Metalle in unterschiedlichen Oxidationsstufen vorliegen können, die jeweils unterschiedliche Löslichkeiten aufweisen. Dringt nun die hydrothermale Lösung in tektonisch zerrüttete Gesteine, Klüfte und Spalten ein, kann es dadurch zu einer Temperatur- oder Druckerniedrigung, zu einer Änderung des pH-Wertes oder des Redoxpotentials kommen, so dass nacheinander die Sättigungsgrenzen von schwerflüchtigen Komponenten erreicht und als Folge Minerale abgeschieden werden. Je nach Art der tektonischen Situation kann es zur Ausbildung feiner Äderchen, Zentimeter breiten, aber auch zu dutzende Zentimeter oder gar Meter breiten Adern bzw. Gängen kommen. Diese können sowohl aus nur einem Mineral als auch aus mehreren Lagen bestehen oder

unregelmäßig zusammengesetzt sein. Auch können sich sogenannte Brekzien bilden. Dieses durch jüngere tektonische Beanspruchung zerbrochene Gestein wird erneut durch hydrothermale Lösungen umgeben und auf diese Weise verkittet [27] [28].

### 3.2 Charakterisierung der Lagerstätte Lautenthal im Harz

Die Lautenthaler Grube „Lautenthals Glück“ befindet sich im Lautenthaler Gangzug, der sich zwischen dem Kleinen Bromberg und dem Kranichsberg erstreckt und diesen mit Einzelgängen oberflächennah und erzführend durchzieht. Bereits im Mittelalter war die Lagerstätte für ihre blei- und silberreichen Partien bekannt, so dass diese schon früh in geringem Umfang abgebaut wurden. Da im Oberharz der Lautenthaler Gangzug eine überdurchschnittliche Erzführung aufweist, wurden neben Blei und Silber im 18. und 19. Jahrhundert zusätzlich geschätzte 1.620 t Kupfer abgebaut [29] [30]. Aus diesem Grund ist prinzipiell mit einer gewissen Höffigkeit im Hinblick auf Elemente wie Indium zu rechnen. Die Entstehung der Lagerstätte und die daraus resultierende Zusammensetzung der Oberharzer Gangmineralisation wird in drei Hauptphasen unterteilt [31], welche ausführlich in Abbildung 2 dargestellt sind. Zu beachten ist jedoch, dass nicht auf allen Gängen sämtliche Gangmineralisationen vorzufinden sind [29].

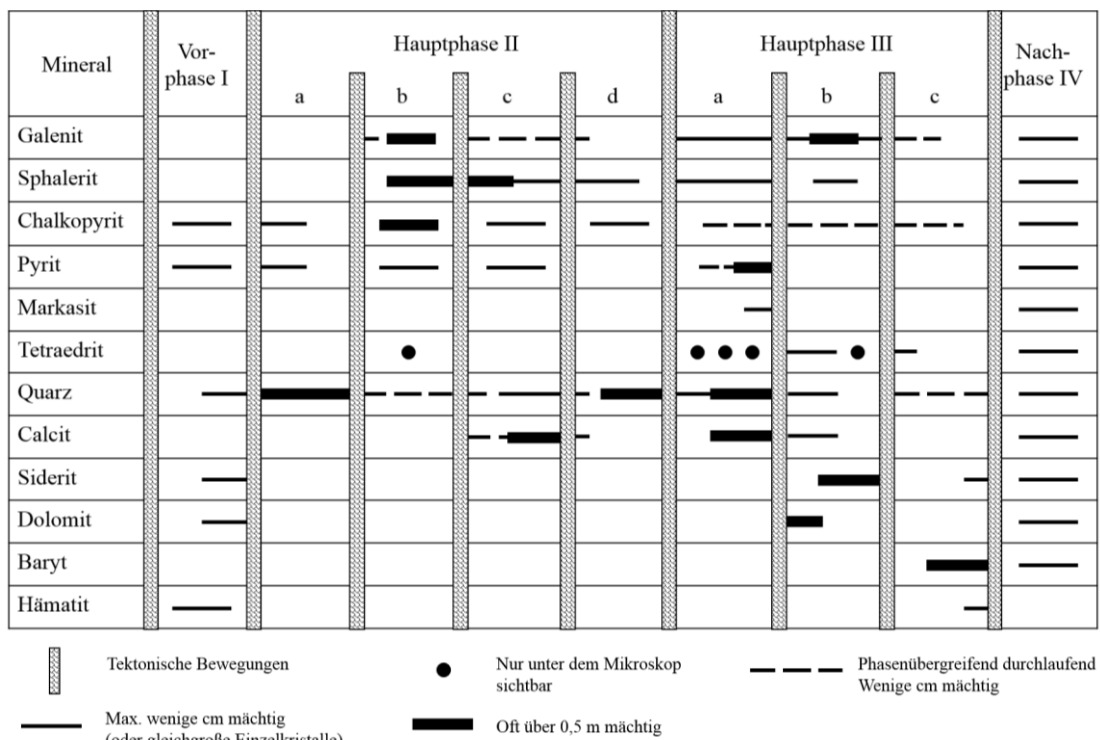


Abbildung 2: Paragenetisches Schema der Oberharzer Gangmineralisation, nach [30]

In der Vorphase I sind die ersten Gangspalten durch Aufreißen der Gesteine entstanden und es erfolgte eine sogenannte Rötung (Imprägnation mit Hämatit) sowie die Verquarzung der Gangzone und der Nebengesteine. Die zeitliche Einordnung dieser ersten

Phase ist schwer zu bestimmen. Hauptphase II ist charakterisiert durch die Erweiterung des Gangraumes und dem Abscheiden von Bleiglanz und Zinkblende in großen Mächtigkeiten, welche sowohl als Massiverz, aber auch als Bänder- und Ringelerz vorliegen können. Annahmen zufolge ist diese Phase dem mittleren Jura bis zur Unterkreide zuzuordnen. In Hauptphase III kam es zu einem Wiederaufreißen der Gangspalten und zur Ablagerung von durchaus mächtigen, aber schwächer vererzten Trümmern, welche große Mengen an Quarz, Calcit, Siderit und stellenweise Baryt führen. Durch das Aufreißen der Gangspalten sind typische Kokarden- und Brekzienerze entstanden, wie sie in Abbildung 3 rechts zu sehen sind. Eine zeitliche Einordnung der dritten Phase wird nicht angegeben. Nachphase IV ist hauptsächlich durch Umlagerungen und Rekristallisationen gekennzeichnet [29].



Abbildung 3: Vererzte Gangpartien auf dem Ernst-August-Stollen (links), erkennbare brekzienartige Struktur (s. Pfeil) im Querschlag 700 West (rechts)

Die ökonomisch wichtigsten Vererzungen sind in der Lautenthaler Lagerstätte in bauwürdigen Mengen lediglich im Lautenthaler Erzmittel und im Bromberger Erzmittel vorzufinden. Das Bromberger Erzmittel dehnt sich von 300 m - 1100 m West und im Einfallen von beinahe über Tage bis etwa 50 m unter die Sohle des Ernst-August-Stollens aus [31].

Die Erze der Lagerstätte bestehen vorwiegend aus Zinkblende mit ungeordnet Bleiglanz, Kupferkies sowie stellenweise auch Pyrit und Markasit. Die Zinkblendevererzungen können mancherorts Mächtigkeiten von mehreren Metern erreichen, ihre Eisengehalte liegen zwischen 1,3 % und 4,6 %. Der Bleiglanz ist sowohl grobkörnig als auch feinkörnig ausgebildet. Zudem sind Silbergehalte von 0,03 % bis 0,09 % nachgewiesen worden. Als Gangarten sind vorherrschend Kalkspat ( $\text{CaCO}_3$ ) und Quarz zu finden, untergeordnet auch Siderit, Baryt, Hämatit und Dolomit [31].

### 3.3 Steckbriefe der wichtigsten Ziel- und Begleitminerale und -metalle

Wie bereits im vorangegangenen Kapitel 3.1 beschrieben, liegen die ökonomisch interessanten Wertmetalle auf Grund von Bildungsprozessen oftmals nicht isoliert, sondern mit anderen Mineralen vergesellschaftet vor. Eine Übersicht über diese Vergesellschaftungen für unterschiedliche Erztypen ist in Abbildung 4 dargestellt, wobei für die vorliegende Arbeit die sulfidischen Erze und ihre Vergesellschaftungen von Bedeutung sind.

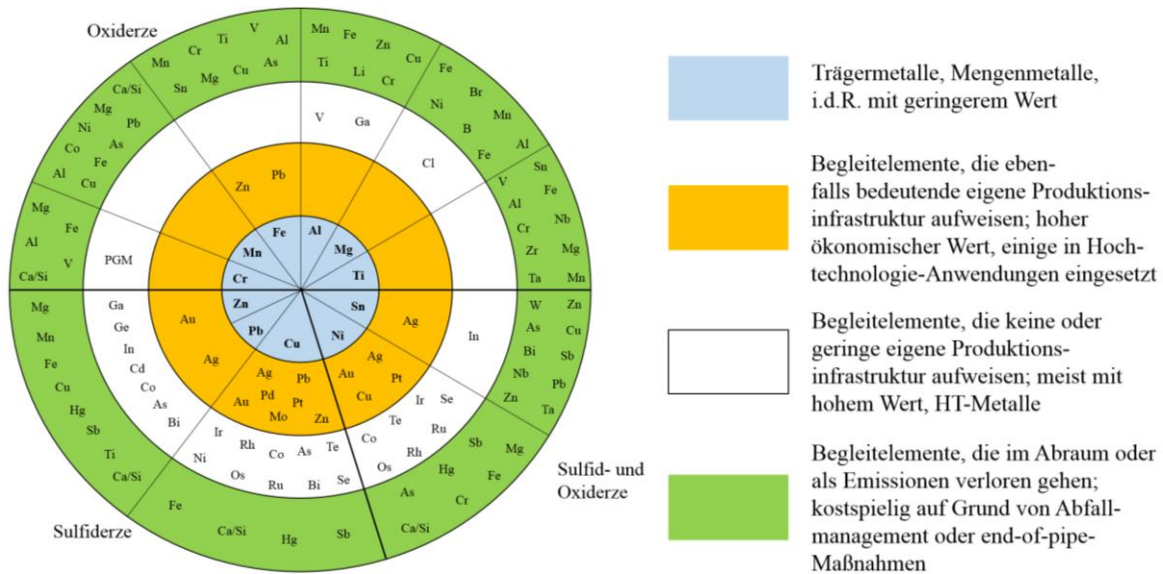


Abbildung 4: Übersicht über die Vergesellschaftung unterschiedlicher Metalle in natürlichen Ressourcen, nach [32]

Der innere hellblaue Kreis der Abbildung 4 stellt die Mengenmetalle, welche auch zugleich die Trägermetalle für andere Metalle sind, dar. Für Sulfiderze sind das in der Regel Zink (Zinkblende), Blei (Bleiglanz) und Kupfer (Kupferkies). Die drei äußeren Kreise stellen jeweils Begleitelemente der Trägermetalle dar, welche je nach Wert und Produktionsinfrastruktur gewonnen werden oder im Abraum verloren gehen. Für die betrachteten Hochtechnologiemetalle (HT-Metalle) Indium und Gallium ist Abbildung 4 zu entnehmen, dass sie im weißen Ring liegen und somit durch fehlende oder nur gering vorhandene Produktionsinfrastruktur trotz hohen ökonomischen Werts nicht bzw. selten gewonnen werden.

### 3.3.1 Zinkblende (Sphalerit)

Zinkblende ( $\text{ZnS}$ ) ist ein sulfidisches Mineral, welches häufig in hydrothermalen Lagerstätten in Paragenese mit Galenit vorkommt. Sie ist mit Zinkgehalten zwischen 38 % und 66 % der bedeutendste Rohstoff für die primäre Zinkgewinnung. Charakteristisch für eisenarme Zinkblende ist ihre gelb-durch-

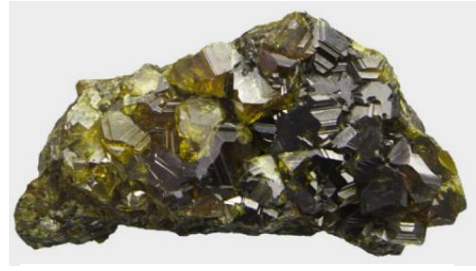


Abbildung 5: Zinkblende [27]

sichtige Farbe, weshalb sie auch als „Honigblende“ bezeichnet wird (siehe Abbildung 5). Mit steigendem Eisengehalt färbt sie sich dunkler und wird opak [27]. Wie bereits in Abbildung 4 dargestellt, können neben Eisen ( $> 25$  % möglich) u.a. Mangan und Cadmium ( $< 5$  %) sowie Spuren von Indium, Germanium, Gallium und Tellur in dem Mineral eingebunden vorliegen [27] [28] [18].

### 3.3.2 Bleiglanz (Galenit)

Bleiglanz ( $\text{PbS}$ ) ist mit Bleigehalten von ca. 86 % das derzeit bestimmende Bleierz. Aufgrund seiner hohen Gehalte an Silber von bis zu 0,3 % ist der Galenit eines der wesentlichen Silberführenden Minerale [27] [33] [28]. Er tritt häufig in hydrothermalen Lagerstätten in Paragenese mit Sphalerit und Chalkopyrit auf [33] [28]. Die silber-graue Farbe und die gut ausgebildeten Kristalle in Form von Würfeln, Oktaedern und Rhombendodekaedern sind charakteristisch für den Bleiglanz und in Abbildung 6 zu erkennen [27] [33].



Abbildung 6: Bleiglanz [27]

### 3.3.3 Kupferkies (Chalkopyrit)

Kupferkies ( $\text{CuFeS}_2$ ) ist ein in hydrothermalen Erzlagerstätten häufig vorkommendes und heute das wohl wichtigste Kupfererzmineral mit Gehalten von ca. 35 % Kupfer [27] [33] [28]. Die Farbe des Chalkopyrits ist goldgelb, ähnlich dem Pyrit. Ein deutliches Unterscheidungsmerkmal stellt allerdings die Kristallstruktur dar. Anders als beim Pyrit bildet Chalkopyrit einerseits tetragonale Kristallstrukturen aus (vgl. Abbildung 7) und andererseits bildet es bei Verwitterung häufig blau oder grün gefärbte Sekundärminerale wie Azurit ( $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ) oder Malachit ( $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ ) aus. Häufig tritt Chalkopyrit in Paragenese mit Pyrit, Galenit und Sphalerit auf [33].



Abbildung 7: Kupferkies [27]



### 3.3.4 Gallium

Gallium ist, wie in Abbildung 8 zu sehen, ein weiches silberglänzendes Metall [34], welches in der Erdkruste nur in geringen Konzentrationen (durchschnittlich 14 ppm) zu finden ist. Gallium liegt in der Natur nicht gediegen, sondern in chemisch gebundener Form als Spurenelement in Aluminium-, Zink- und Germaniumerzen vor [22]. Der wichtigste Primärrohstoff für die Galliumgewinnung stellt das Aluminiumerz



Abbildung 8: Gallium [84]

Bauxit mit Konzentrationen zwischen 25 ppm und 100 ppm dar. Auch in Zinkerzen ist es mit bis zu 50 ppm vorzufinden [35]. Etwa 95 % des jährlich produzierten Galliums werden aus Bauxit gewonnen, die verbleibenden 5 % teilen sich auf diverse Flugaschen und Zinkerze auf [18] [19] [36]. Doch auch die Gewinnung des Galliums mittels Bayer-Verfahren (nähere Erläuterung des Verfahrens siehe Kapitel 2.2) aus Bauxit ist bislang nicht ausreichend effizient. Nach [37] können nur etwa 5 % des enthaltenen Galliums gewonnen werden, 95 % verbleiben im Aluminium oder gehen im Rotschlamm verloren. Im Jahr 2016 belegt die Volksrepublik China mit 171 t Platz 1 der Galliumproduktion. Weit dahinter folgen die Ukraine mit 10 t und Japan mit 5 t [38].

Gallium gilt an trockener Luft durch die Ausbildung einer schützenden Oxidschicht als beständig. Auch bei der Behandlung mit oxidierenden Säuren bildet sich eine solche Oxidschicht aus, so dass es von ihnen nicht angegriffen wird. Bei Kontakt mit nicht oxidierenden Säuren und Basen bilden sich Galliumsalze bzw. Gallate aus [39].

### 3.3.5 Indium

Indium ist ebenso wie Gallium ein silbrig-glänzendes weiches Metall (vgl. Abbildung 9),



Abbildung 9: Indium [85]

welches in der Erdkruste in sehr geringen Konzentrationen (0,1 ppm) vorzufinden ist [22] [34] [40]. Indium reichert sich vorwiegend in sulfidischen Zink-, Blei- und teilweise auch in Kupferphasen an [27] [34], weshalb es ausschließlich als Nebenprodukt der Verhüttung jener Erze gewonnen wird [22] [36] [40]. Liegt die Zinkblende vergesellschaftet mit Kupfermineralien vor oder waren bei ihrer Bildung Kupferionen

verfügbar, so werden nach derzeitigem Kenntnisstand bei der Ausbildung der Kristallgitterstruktur 2  $\text{Zn}^{2+}$  durch ein  $\text{Cu}^{1+}$  und ein  $\text{In}^{3+}$  substituiert. Als Anreicherung werden bereits geringe Konzentrationen von 50 ppm Indium in der Zinkblende angesehen. Nach



[37] beträgt das Indiumausbringen aus primär gewonnenem Zinkerz in ein weiter zu behandelndes Konzentrat lediglich etwa 50 %.

Die wichtigsten Indium produzierenden Minen befinden sich in Südafrika, Kanada, der Volksrepublik China, der Republik Korea und in Japan [23].

Indium bildet ähnlich dem Gallium an trockener Luft eine schützende Oxidschicht aus und wird dadurch passiviert [39], es wird nicht von Basen, jedoch von starken Mineralsäuren angegriffen [22].

## 4 Verfahrenstechnische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die verfahrenstechnischen Grundlagen jener Prozesse und Maschinen erläutert, welche im Rahmen der nachfolgenden Aufbereitungsuntersuchungen zum Einsatz kommen. Hierzu zählen nicht nur die Zerkleinerungsaggregate, sondern auch die Grundlagen der Flotation, des Röstens, der Laugung sowie jene von Ionenaustauschern. Die Auswahl der verwendeten Maschinen und Verfahren basiert auf der Prämisse, dass sie problemlos für eine industrielle Umsetzung geeignet sind.

### 4.1 Zerkleinerung

Die meisten Aufbereitungsverfahren beginnen mit der Zerkleinerung des vorliegenden Materials. Dabei kann die Zerkleinerung, wie in Abbildung 10 dargestellt, je nach Aufgabekorngröße in Brechen und Mahlen unterteilt werden, wobei diese noch weiter in Grob- und Feinbrechen sowie Grob- und Feinmahlen untergliedert werden kann [41].

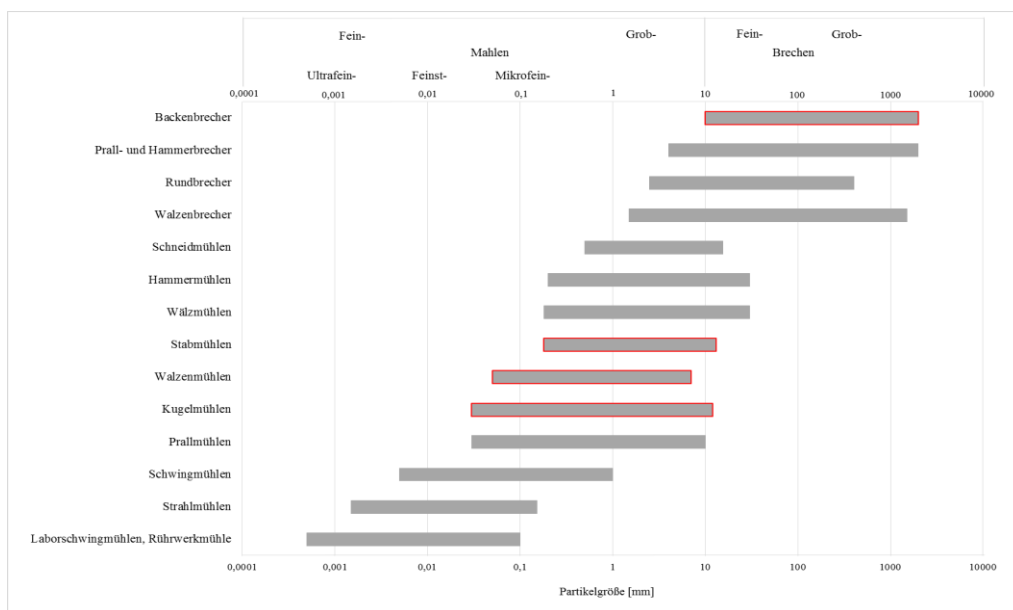


Abbildung 10: Einsatz von Zerkleinerungsaggregaten in Abhängigkeit der Aufgabekorngröße, nach [41]

Ebenfalls aus Abbildung 10 ist zu entnehmen, dass für unterschiedliche Zerkleinerungsstufen verschiedene Aggregate zur Verfügung stehen. Die rot umrandeten Zerkleinerungsaggregate sind jene, welche in den praktischen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit eingesetzt und in den folgenden Kapiteln in ihrer Arbeitsweise näher erläutert werden.

#### 4.1.1 Backenbrecher

Backenbrecher werden sowohl für das Grobbrechen als auch für das Feinbrechen harter bis mittelharter Materialien eingesetzt [41]. Wie Abbildung 11 zeigt, erfolgt die Zerkleinerung zwischen einer feststehenden und einer periodisch schwingenden Brechbacke. Gemeinsam

mit dem seitlichen Gehäuse stellen sie den Brechraum dar, welcher sich nach unten hin verjüngt.

Die obere Aufgabeöffnung wird als Brechmaul bezeichnet, die untere Austragsöffnung als Brechspalt [41]. Letzterer kann eingestellt werden und bestimmt den Zerkleinerungsgrad des Materials [6] [41]. Die Maulöffnung wird in Abhängigkeit von der Größe des Aufgabegutes bestimmt, wobei sie etwa 15 % bis 20 % größer sein sollte als die maximale Aufgabegröße [6]. Die periodische Bewegung der schwingenden Brechbacke wird durch Verbindung mit einem Exzenter realisiert [6] [41]. Die Beanspruchung des

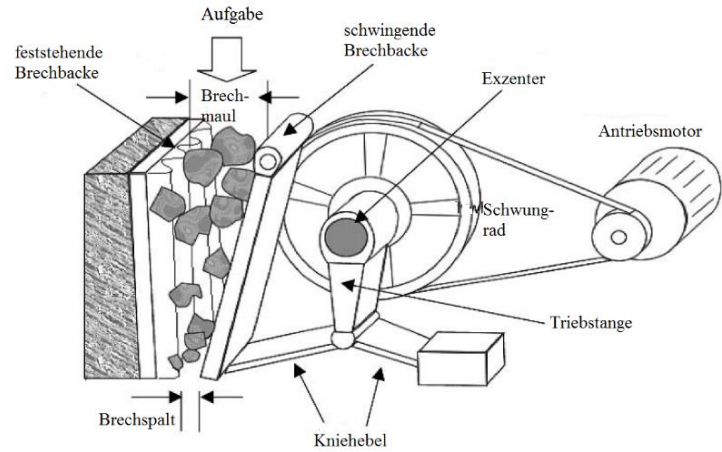


Abbildung 11: Schematische Darstellung eines Pendelschwingenbackenbrechers, nach [45]

Aufgabegutes erfolgt bei langsam laufenden Backenbrechern überwiegend über Druck. In schnell laufenden Backenbrechern wird das Gut mehrfach beansprucht, neben Druck zumeist durch Schlag [42]. Um Überlastungen des Brechers zu verhindern, können Überlastungsfedern oder Sollbruchstellen an der festen Brechbacke sowie Rutschkupplungen zwischen Schwungrad und Exzenter angebracht werden [6] [41] [42].

#### 4.1.2 Walzenmühle

Wie aus Abbildung 10 zu entnehmen ist, werden Walzenmühlen für die Grob- bis Feinmahlung eingesetzt. Für die Zerkleinerung wird das Aufgabegut in einen Spalt zwischen zwei gegenläufig rotierende Walzen aufgegeben, wobei die Walzen sowohl glatte als auch angeraute oder profilierte Oberflächen besitzen können.

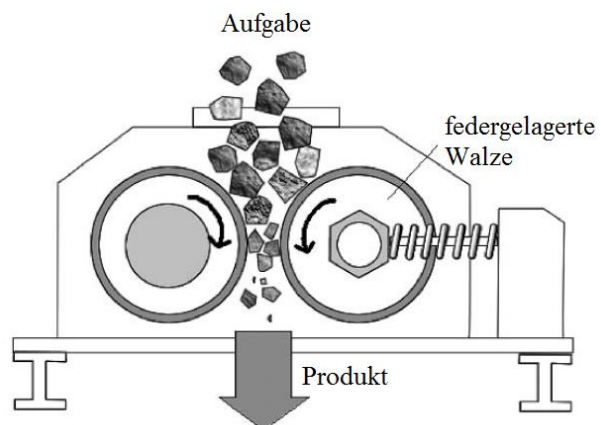


Abbildung 12: Schematische Darstellung einer Walzenmühle, nach [45]

Bauartbedingt können die Walzen mit identischer oder unterschiedlicher Um-

fangsgeschwindigkeit betrieben werden. Bei gleicher Umfangsgeschwindigkeit erfährt das Aufgabegut ausschließlich eine Druckbeanspruchung, bei ungleicher Umfangs-

schwindigkeit unterliegen die Partikel zusätzlich einer Schubbeanspruchung. Die Kombination beider Beanspruchungen wird als Friktion bezeichnet. Sehr harte Materialien werden zumeist mit glatten Walzen und ohne Friktion zerkleinert [41]. Weiterhin können Walzenmühlen so konzipiert werden, dass eine Einzelkornbeanspruchung oder eine Gutbettbeanspruchung des Aufgabematerials erfolgt [6] [41]. Die Produktkorngröße bzw. der Zerkleinerungsgrad wird durch die Spaltweite und den Druck auf das Gutbett bestimmt [6]. Die für die folgenden Untersuchungen verwendete Walzenmühle arbeitet mit glatten Walzen, ohne Friktion sowie mit Einzelkornbeanspruchung.

#### **4.1.3 Mahlkörpermühlen**

Zu den Mahlkörpermühlen werden jene Zerkleinerungsaggregate gezählt, in denen im Mahlraum eine Mischung aus Zerkleinerungsgut und frei beweglichen Mahlkörpern umgewälzt werden. Als Mahlkörper werden klassischerweise Kugeln verwendet, es können jedoch auch Stäbe, Cylpebs (Stangenabschnitte), Würfel, Steine oder grobes Mahlgut zum Einsatz kommen [6] [41].

Wie Abbildung 10 zu entnehmen ist, werden Kugelmühlen sowohl für die Grob- und Fein- als auch für die Feinstmahlung harter bis mittelharter Materialien eingesetzt. Stabmühlen finden dagegen in der Grob- bis Feinmahlung Anwendung [41].

Der Mahlraum besteht aus einer zylinderförmigen Trommel, welche durch einen externen Antrieb in drehende Bewegungen versetzt wird. Durch die Drehung werden sowohl das Mahlgut als auch die Mahlkörper angehoben, lösen sich von der Trommelwand und fallen oder rollen auf die Füllung hinab [42]. Die hierbei entstehende Druck-, Reibungs- und Stoßbeanspruchung des Mahlgutes findet dabei zwischen den Mahlkörpern, jedoch auch und zwischen den Mahlkörpern und den Mahlraumwänden statt [6] [41] [42]. Die Auswahl der Mahlkörpergröße erfolgt in Abhängigkeit der Ausgangs- und Zielkorngröße des Mahlgutes. Dabei muss beachtet werden, dass die Energie der herabfallenden Kugeln groß genug ist, damit die größten Körner zerkleinert werden, die feinen jedoch nicht wieder zu Pressagglomeraten verdichtet werden [42]. Zum Betrieb von Mahlkörpermühlen gibt es neben der Mahlkörpergröße weitere zentrale Parameter, welche ermittelt werden müssen und zu berücksichtigen sind. Der Mahlkörperfüllungsgrad liegt bei Kugelmühlen bei 20 % bis 45 % des Trommelvolumens [6] [42], Stabmühlen können zwischen 35 % und 45 % mit Mahlkörpern befüllt werden [6]. Der Gutfüllungsgrad sollte bei trockener Kugelmahlung dem Porenvolumen zwischen den Mahlkörpern entsprechen, auf Grund der Auflockerung bei bewegter Füllung ist es jedoch möglich, ein zusätzliches Volumen von 10 % bis 15 % hinzuzugeben [41]. Des Weiteren ist die relative Drehzahl zu nennen. Mit

zunehmender Drehzahl verändert sich auch das Verhalten der Mahlkörper und des Mahlgutes. Dabei werden vier Bewegungszustände unterschieden [6] [41], wie Abbildung 13 zeigt.

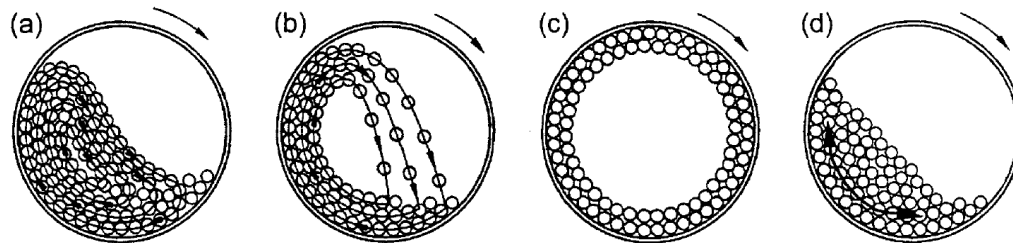


Abbildung 13: Darstellung der 4 Bewegungszustände in Mahlkörpermöhlen, (a) Kaskadenbewegung, (b) Kataraktbewegung, (c) Zentrifugieren, (d) Schwingen [6]

Für eine effektive Zerkleinerung sind lediglich (a) und (b) von Bedeutung. Bei der Kaskadenbewegung ist die Drehzahl so eingestellt, dass die Trommelfüllung an der Oberfläche abrollt und im Inneren der Füllung gegenseitige Verschiebungen mit Rollbewegungen der Kugeln vollzogen werden. Dabei wird das Mahlgut bevorzugt durch Druck und Reibung beansprucht. Die Kataraktbewegung, auch Kugelfall genannt, weist eine Drehzahl auf, welche ausreicht, einen Teil der Mahlkörper an der Trommelwand mit nach oben aufzunehmen, bis diese sich von der Wand ablösen und auf die Füllung hinabfallen. Neben Druck und Reibung wird das Mahlgut bei dieser Bewegung zusätzlich durch Schlag beansprucht. Das Zentrifugieren der Trommelfüllung wird mit der kritischen Drehzahl  $n_c$  gekennzeichnet, bei der die Mahlkörperschicht von der Trommelwand nicht mehr abgeworfen wird und keine Zerkleinerung stattfinden kann. Der Zustand des Zentrifugierens dient jedoch nur als Bezugswert für die relative Drehzahl [41], welche üblicherweise 0,6 bis 0,8 von  $n_c$  beträgt [6]. Die kritische Drehzahl lässt sich nach folgender Gleichung ( 1 ) berechnen [41]:

$$n_c = \frac{1}{\pi} \cdot \sqrt{\frac{g^*}{2 \cdot D}} \quad \text{Gleichung ( 1 )}$$

Dabei sind:

$n_c$	kritische Drehzahl	$[\frac{1}{s}]$
$g^*$	Erdbeschleunigung	$[\frac{m}{s^2}]$
$D$	Durchmesser der Trommel	[m]

Vollzieht die Füllung Schwingungen, rutscht sie periodisch als Ganzes nach links und rechts ohne größere Relativbewegung. Auch hier findet keine Zerkleinerung, aber starker Materialverschleiß statt [6] [41].

## 4.2 Bestimmung des Arbeitsindex nach Bond

In der Industrie werden Mühlen mit Hilfe von quantitativen Angaben zum Zerkleinerungsverhalten ausgelegt, wobei die Bestimmung der Mahlbarkeit die einfachste Methode darstellt [6]. Die Ermittlung der Mahlbarkeit erfolgt in einem von Bond eigens dafür entwickelten Mahlverfahren. Dieses besteht aus einem iterativen Prozess aus Zerkleinerung eines Aufgabegutes mittlerer Korngröße (cm-Bereich bis unter 1 mm) und einer angeschlossenen Klassierung bei der Bezugskorngröße  $x_{\max,P}$ . Dieser Vorgang soll eine Kreislaufmahlung simulieren [41]. Der Zerkleinerungsprozess wird in einer eigens dafür konzipierten Bondmühle durchgeführt. Die wichtigsten Mühlenparameter sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2: Relevante Parameter der Bondmahlung

<b>Parameter</b>	<b>Einheit</b>	<b>Wert</b>
<i>Innendurchmesser Trommel</i>	[mm]	305
<i>Höhe der Trommel</i>	[mm]	305
<i>Kritische Drehzahl <math>n_c</math></i>	[min <sup>-1</sup> ]	77
<i>Absolute Drehzahl</i>	[min <sup>-1</sup> ]	60

<b>Zusammensetzung des Mahlköpersatzes</b>	
<i>Durchmesser der Kugel [mm]</i>	Anzahl der Kugeln
39,0	43
29,0	67
25,4	10
19,0	71
15,5	96

Der aus dem Mahl- und Klassierprozess zu berechnende Bondindex  $W_i$  (Gleichung ( 2 )) gibt die spezifische Arbeit an, die aufgewendet werden muss, um eine Tonne des Aufgabematerials auf die Bezugskorngröße  $x_{\max,P}$  zu zerkleinern [41].

$$W_i = \frac{48,95}{x_{\max,P}^{0,23} \cdot G^{0,82} \cdot \left( \frac{10}{\sqrt{x_{80,P}}} - \frac{10}{\sqrt{x_{80,A}}} \right)} \quad \text{Gleichung ( 2 )}$$

$$W_m = W_i \cdot \left[ \sqrt{\frac{x_{\max,P}}{x_{80,P}}} - \sqrt{\frac{x_{\max,P}}{x_{80,A}}} \right] \quad \text{Gleichung ( 3 )}$$

Dabei sind:	$W_m$	Massenbezogener Arbeitsbedarf	[kWh/t]
	$W_i$	Arbeitsindex nach Bond	[kWh/t]
	$x_{max,P}$	Korngröße des Fertigproduktes	[ $\mu m$ ]
	$G$	Mahlbarkeit	[g/U]
	$x_{80,P}$	$x_{80}$ -Wert des Mahlproduktes	[ $\mu m$ ]
	$x_{80,A}$	$x_{80}$ -Wert des Aufgabegutes	[ $\mu m$ ]

Für die Übertragbarkeit der Bondmahlung auf die industrielle Anwendung müssen ggf. Korrekturfaktoren eingesetzt werden. Ein solcher Korrekturfaktor kann beispielsweise die Übertragung von Nass- auf Trockenmahlung sein, dafür wird der Arbeitsindex der Nassmahlung mit einem Faktor von 1,3 multipliziert [6] [41]. Es sollte jedoch beachtet werden, dass der durch die Gleichung ermittelte Energiebedarf nur einen Richtwert und keinen absoluten Wert darstellt [6] [41] [42].

### 4.3 Bergevorabscheidung

Die Bergevorabscheidung dient in der Erzaufbereitung einer ersten Vorkonzentrierung bei größeren Korngrößen der Wertminerale, so dass die weiter zu behandelnde Menge an Roherz minimiert wird. Eine wichtige Voraussetzung für die erfolgreiche Bergevorabscheidung ist ein guter Aufschluss der Wertminerale gegen die Gangart, damit das taube Gestein mit möglichst geringen Verlusten an Wertstoffen abgeführt werden kann. Neben der Reduzierung der zu behandelnden Tonnage ist auch der ökologische und ökonomische Aspekt nicht zu vernachlässigen. Es kann eine Verringerung des Gesamtenergiebedarfs, gerade in den nachfolgenden Mahlprozessen, und eine verbesserte Verarbeitung und Lagerung des Bergematerials erzielt werden [3] [43]. Für die Bergevorabscheidung können unterschiedliche Verfahren zum Einsatz kommen. Sie alle basieren auf der Voraussetzung eines signifikanten Unterschieds der physikalischen Eigenschaften von Wertmineral und Gangart. Für die Trennung dienen diverse optische Sortierprozesse, welche mit Reflexion (z.B. für Kalkstein, Basismetalle, Golderz), UV-Strahlung (Scheelit), natürlicher  $\gamma$ -Strahlung (Uranerz) oder mit Röntgenfluoreszenz (Diamanten) arbeiten, aber auch Unterschiede in der Dichte können genutzt werden [43]. Laut [3] werden in jüngster Zeit wieder vermehrt Dichtentrennverfahren in Aufbereitungsanlagen für die Bergevorabscheidung eingesetzt. Gerade die oben erwähnten Energieeinsparungen, aber auch der geringere Verbrauch an Reagenzien, für beispielsweise nachfolgende Aufbereitungsschritte wie die Flotation, und die einfachen, aber effizienten Funktionsweisen der Aggregate bis zu unteren Korngrößen von 50  $\mu m$  sowie die geringeren Umweltauswirkungen überzeugen.

## 4.4 Sortiervverfahren

Zur weiteren Aufbereitung des zerkleinerten Materials eignen sich verschiedene Verfahren. Im konkreten Fall eignet sich insbesondere die Dichtentrennung und die Flotation, wobei letztere von besonderer Bedeutung ist. Beide Verfahren werden in der Industrie zur Anreicherung von Wertstoffen eingesetzt.

### 4.4.1 Sortierung nach der Dichte

Die Dichtentrennung ist ein Prozess, der auf dem Unterschied in der spezifischen Dichte zweier oder mehrerer zu trennender Feststoffe beruht. Die Trennung erfolgt dabei in einem Fluid, welches in der Regel Luft oder eine Flüssigkeit ist. Bei der Sortierung wird das Aufgabematerial in ein Leicht- sowie ein Schwergut aufgetrennt [44]. Als geeignete Maschinen stehen für diese Prozesse u.a. Setzmaschinen, Wendelrinnen, aber auch Nassherde oder Dichte-Zentrifugen (z.B. Falcon-Concentrator) zur Verfügung [3].

Um erste Abschätzungen treffen zu können, ob eine Dichtentrennung möglich ist, wird folgende Gleichung ( 4 ) angewandt. Die Berechnung des Anreicherungskriteriums gibt dabei an, inwieweit spezifisch schwerere von spezifisch leichteren Partikeln abgetrennt werden können:

$$\Delta\rho = \frac{\rho_h - \rho_f}{\rho_l - \rho_f} \quad \text{Gleichung ( 4 )}$$

Dabei sind:	$\Delta\rho$	Anreicherungskriterium	[-]	
	$\rho_h$	Spezifische Dichte des schweren Minerals	[g/cm <sup>3</sup> ]	
	$\rho_l$	Spezifische Dichte des leichten Minerals	[g/cm <sup>3</sup> ]	
	$\rho_f$	Spezifische Dichte des Trennmediums	[g/cm <sup>3</sup> ]	[3] [45]

Für die Beurteilung des errechneten Anreicherungskriteriums  $\Delta\rho$  werden in der Literatur die in Tabelle 3 angegebenen Näherungswerte definiert.

*Tabelle 3: Beurteilung des Anreicherungskriteriums der Dichtentrennung [3] [45]*

Anreicherungskriterium	Realisierbarkeit	Geeignete Partikelgröße
> 2,5	Trennung ist einfach	> 75 µm
2,50 - 1,75	Trennung ist möglich	> 150 µm
1,75 - 1,50	Trennung ist möglich	> 1,7 mm
1,50 - 1,25	Trennung schwierig, aber möglich	> 6,35 mm
< 1,25	Keine Trennung möglich	



Bei einem Anreicherungskriterium von  $> 2,5$  ist eine Dichtentrennung bis zu einer unteren Korngröße von  $75\ \mu\text{m}$  einfach zu realisieren. Die Trennung für Korngrößen bis zu  $150\ \mu\text{m}$  respektive  $1,7\ \text{mm}$  ist bei einem Anreicherungskriterium von  $2,50 - 1,75$  und  $1,75 - 1,50$  möglich. Für Werte zwischen  $1,50$  und  $1,25$  ist eine gute Trennung von Schwer- und Leichtgut nur für Korngrößen von über  $6,35\ \text{mm}$  und in diesem Falle auch nur schwer umzusetzen. Erreicht das Anreicherungskriterium einen Wert von unter  $1,25$ , ist eine Trennung nicht mehr möglich [3] [45]. Da im vorliegenden Fall der Nassherd das am besten geeignete Aggregat zur Durchführung einer Dichtentrennung ist, soll nachfolgend spezifisch auf diese Technologie eingegangen werden.

### Dichtentrennung auf Nassherden

Auf Nassherden wird das Sortieren der Partikel nach der Dichte in einem dünnen Flüssigkeitsfilm vollzogen. Dieser Flüssigkeitsfilm wird auf eine sich in Längsrichtung schwingende und in Querrichtung leicht geneigte Oberfläche aufgegeben. Wie aus Abbildung 14 zu entnehmen ist, werden die Aufgabesuspension sowie das Querstromwasser am oberen Ende des Herdes zugeführt. Zur Unterstützung des Sortiervorgangs ist es möglich, auf der Herdplatte längsgerichtete Riffeln bzw. Stege anzubringen [6] [46].

Auf Grund von Reibung, welche an der Oberfläche zwischen den Partikeln und der Herdplatte entsteht, wird ein bestimmtes Geschwindigkeitsprofil in der Suspension ausgebildet. Dieses ist an der Herdplatte nahezu null und nimmt in Richtung der Oberfläche zu [46]. Unter Einfluss weiterer Parameter wie Korndichte, Korngröße sowie durch Trägheitskräfte kommt es zu einer Schichtung der Partikel in der Suspension. So befinden sich die spezifisch schweren und groben Partikel am Boden,

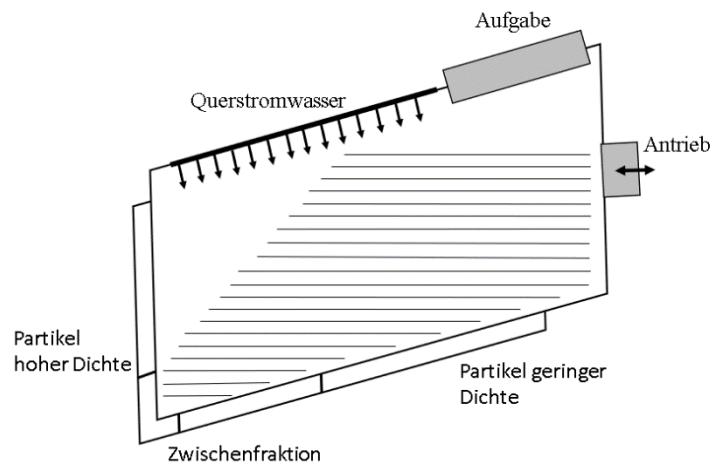


Abbildung 14: Schematische Darstellung eines Nassherds, nach [44] [46]

während die spezifisch leichteren und feineren Partikel an der Oberfläche aufschwimmen. Die Bewegung des generierten Schichtbettes verläuft in Längsrichtung des Stoßes, welcher mittels Antrieb erzeugt wird. Wird das sich langsam nach vorne bewegendes Schichtbett von dem Querstromwasser erfasst, so werden zunächst die leichteren Partikel über die

Riffeln ausgetragen, die feineren schweren Partikel werden weiter in Längsrichtung an den Riffeln entlang an deren Ende transportiert, wo sie eine Schwergutfahne ausbilden [46]. Die Bildung und der Verlauf der jeweiligen Fahnen können sich auf Grund von Formeinflüssen und überlagernden Klassiereffekten überlappen. Dieser Einfluss kann durch die Aufgabe von engen Kornbändern minimiert werden. Die Aufgabekorngrößen können je nach Art des Nassherds zwischen 100 µm und 15 mm liegen [6].

#### **4.4.2 Flotation**

Die Flotation gilt als ein seit vielen Jahrzehnten etabliertes Verfahren in der Erzaufbereitung. Mit Einführung der Flotation konnten bis zu diesem Zeitpunkt als nicht wirtschaftlich gewinnbar betrachtete Arm- und Komplexerze aufbereitet werden. Die Anwendung beschränkte sich anfangs auf die Aufbereitung von sulfidischen Kupfer-, Blei- und Zinkerzen, umfasst aber heute auch die Gewinnung von nicht-sulfidischen und Industrie-Mineralen [3]. Der Flotationsprozess kann in verschiedene Arten unterteilt werden. Dazu zählen u.a. die Schaumflotation, die Ionenflotation sowie die Ölflotation, Entspannungs- und Elektroflotation. Des Weiteren kann eine Unterteilung je nach Flotationsapparat vorgenommen werden. Hier wird in mechanische und pneumatische Flotation unterschieden. Für die Aufbereitung von Erzen wird häufig die Schaumflotation in mechanischen Apparaten eingesetzt [47], so auch für die im vorliegenden Projekt beschriebene Verfahrensentwicklung. Aus diesem Grund wird nachfolgend nur auf die Funktion und Prozessführung der Letztgenannten eingegangen.

##### *4.4.2.1 Der Flotationsprozess*

Die Flotation ist ein Separationsprozess, der auf natürlichen oder gezielt erzeugten Unterschieden in den Oberflächeneigenschaften, im Besonderen der Benetzbarkeit, von Mineralen basiert. Ist die Oberfläche durch Wasser benetzbar, werden die Minerale als hydrophil bezeichnet, sind sie wasserabweisend als hydrophob. Für eine erfolgreiche Flotation müssen die Zielminerale eine hydrophobe Oberfläche besitzen, damit sie sich an in das System eingetragene Luftblasen anlagern können (vgl. Abbildung 15). In diesem Fall wird von einer direkten Flotation gesprochen. Wird anstelle der Zielminerale die Gangart hydrophobiert und an die Blasen angelagert, handelt es sich um eine indirekte Flotation. Die durch diese Anlagerung entstehenden Aggregate stellen ein Dreiphasensystem (Feststoff, Wasser und Luft) dar und können durch Aufsteigen der Blasen an die Wasseroberfläche transportiert werden, wo sie als Schaum abgezogen werden. Hydrophile Partikel verbleiben als Rückstand in der Flotationszelle. Der Vorgang von Anlagerung und

Aufsteigen ist jedoch ausschließlich mit feinen Partikeln möglich, da entweder mit zunehmender Partikelgröße die Haftung zwischen Blase und Partikel abnimmt, so dass das Partikelgewicht zu groß wird und die Blase ihre Ladung verliert oder aber die Dichte des Blase-Partikel-Aggregates die Dichte der Trübe übersteigt [3].

Demzufolge gilt, dass mit zunehmendem spezifischem Gewicht der Partikel bei identischen Oberflächeneigenschaften deren schwimmfähige Korngröße abnimmt [48]. Die selektive Hydrophobierung von Mineralen und damit das Anlagern an die Luftblasen kann durch gezielte Zugabe von Reagenzien gesteuert werden, welche im

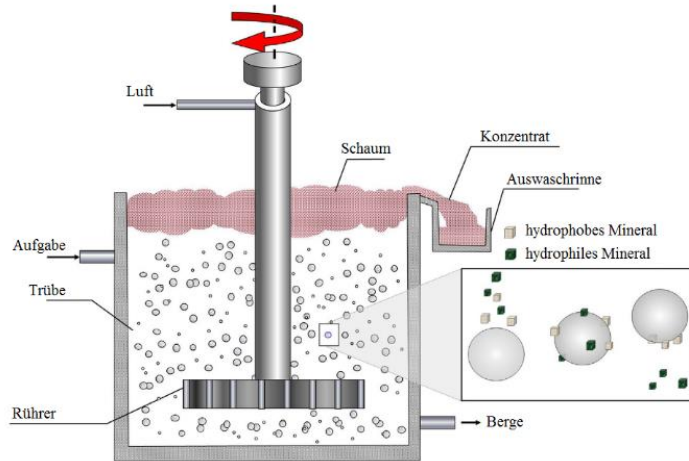


Abbildung 15: Schematische Darstellung einer Flotationszelle mit Darstellung des Anlagerungsprozesses, nach [3]

nachfolgenden Kapitel 4.4.2.2 beschrieben werden. Über ein Rührwerk wird die Luft in das System eingetragen. Das Rührwerk sorgt dabei für eine ausreichende Turbulenz, um die gezielten Kollisionen von Blasen und hydrophoben Partikeln zu fördern und eine Sedimentation zu verhindern [3] [47]. Unterhalb bestimmter Partikelgrößen versagt die konventionelle Flotation allerdings, da die erforderliche Kollision von Partikel und Luftblase nicht erreicht wird oder unselektives Aufschwimmen agglomerierter Gemische erfolgt.

#### 4.4.2.2 Flotationsreagenzien

In diesem Unterkapitel sind die bei der Flotation am häufigsten verwendeten Reagenzien und deren Eigenschaften beschrieben. Zu ihnen zählen vor allem Sammler, Regler und Schäumer.

##### Sammler

Da die wenigsten Minerale über natürlich hydrophobe Oberflächen verfügen, müssen diese gezielt durch Zugabe von Sammlern hergestellt werden. Sammler sind organische Verbindungen, welche die Zielminerale durch Anlagerung an der Oberfläche selektiv hydrophobieren. Weiterhin haben Sammler eine reduzierende Wirkung auf die Stabilität der mineralumgebenden Hydratschichten, so dass das Anlagern an aufsteigende Luftblasen ermöglicht wird [3]. Eine Übersicht der Sammlertypen kann Abbildung 16 entnommen werden.

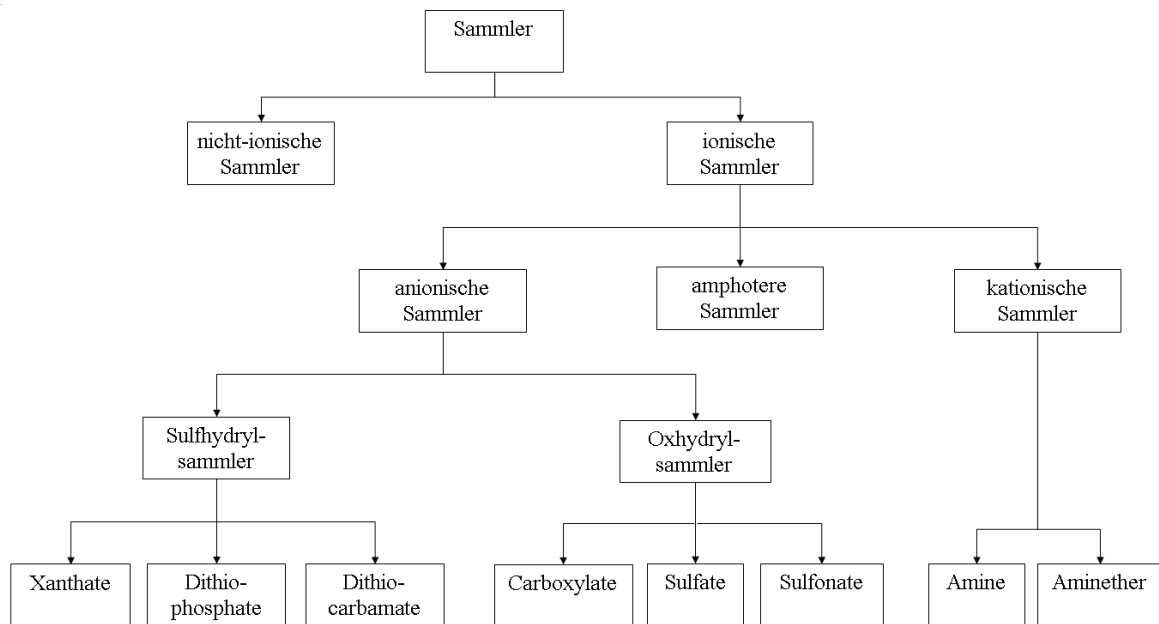


Abbildung 16: Übersicht über die unterschiedlichen Sammlertypen, nach [43] und [49]

Sammler werden zunächst in nicht-ionische und ionische Sammler unterteilt. Nicht-ionische Sammler finden seltener Anwendung in der Erzflotation und sind zumeist unlöslich sowie stark hydrophob. Sie werden bei natürlich wasserabweisenden Mineralen wie Kohle oder Molybdänit unterstützend eingesetzt. Ionische Sammler dagegen haben ein weites Anwendungsspektrum. Sie besitzen einen heteropolaren Aufbau. Demzufolge bestehen sie aus einer unpolaren Kohlenwasserstoffkette und einer polaren Gruppe, wobei die Kohlenwasserstoffkette dem Sammler seinen hydrophoben Charakter gibt. Die polare (funktionelle) Gruppe hingegen sorgt für seine Löslichkeit in der Suspension. Des Weiteren adsorbiert die funktionelle Gruppe an der Mineral-

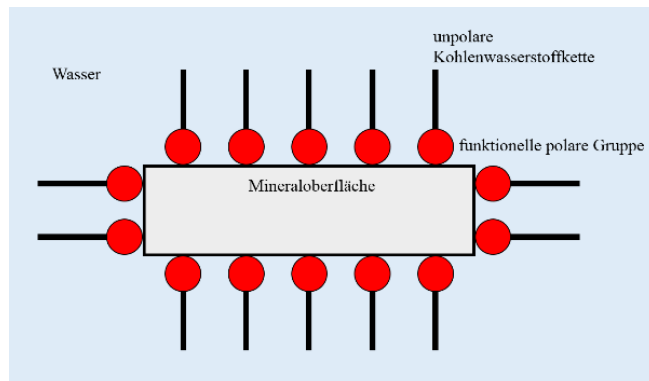


Abbildung 17: Schematische Darstellung der Sammleranlagerung an die Mineraloberfläche, nach [3] [43]

oberfläche, so dass der unpolare Rest ins Wasser ragt und das Mineral an dieser Stelle hydrophobiert (vgl. Abbildung 17). Lagern sich mehrere Sammlermoleküle an ein Mineral, so entsteht ein dünner hydrophober Film auf der Mineraloberfläche [3] [43] [49].

Wie ebenso aus Abbildung 16 ersichtlich ist, werden ionische Sammler in Anionen-, Kationen-aktive und amphotere Sammler unterteilt [3] [47]. Anionen- bzw. Kationen-aktive Sammler sind oberflächenaktive Reagenzien, die in wässriger Lösung entweder in

positiv oder negativ geladene Ionen dissoziieren, welche für die Hydrophobierung verantwortlich sind [47].

Anion-aktive Sammler können weiterhin in zwei Kategorien aufgeteilt werden: in Sulfhydryl- und Oxhydrylsammler. Sulfhydrylsammler finden häufig Anwendung in der Flotation von Sulfidmineralen, sie besitzen S-basierte Gruppen als funktionelle Gruppen [3]. Der aktive Part ist durch ein Schwefelatom mit dem unpolaren Kohlenwasserstoffrest verbunden. Als wichtigste Sammler sind hier Xanthate, Dithiophosphate und Dithiocarbamate zu nennen. Xanthate werden in erster Linie zur Flotation von Sulfiden, aber auch von Edelmetallen sowie oxidischen Blei- und Kupfermineralen eingesetzt [47]. Oxhydrylsammler werden meist für die Flotation von nicht-sulfidischen Mineralen eingesetzt, sie besitzen O-basierte-Gruppen als funktionelle Gruppen. Die Kohlenwasserstoffkette ist bei ihnen in der Regel länger als bei Sulfhydrylsammlern [3].

Kation-aktive Sammler basieren auf einem pentavalenten Stickstoffmolekül, primären Aminen oder Etheraminen. Die Länge der Kohlenwasserstoffkette variiert hierbei zwischen 12 und 24 C-Atomen. Die Sammler werden für die Flotation bestimmter Oxide wie beispielweise Quarz verwendet [3].

Amphotere Sammler besitzen sowohl eine anionische als auch eine kationische funktionelle Gruppe, welche je nach pH-Wert anionische oder kationische Eigenschaften ausbilden [3] [47].

### Regler

Als Regler werden Reagenzien bezeichnet, welche die Wechselwirkungen zwischen dem Sammler und den einzelnen Mineralen beeinflussen und somit die Selektivität der Flotation steigern können. Die zu verwendenden Reagenzien unterscheiden sich in aktivierende (Beleber), drückende (Drücker) und pH-Wert regelnde Reagenzien und sind nachfolgend im Einzelnen dargestellt [47] [49].

Als Beleber werden solche Reagenzien bezeichnet, welche die Sammleranlagerung ermöglichen, ihre Wirkung unterstützen bzw. verstärken. Dies kann auf drei unterschiedliche Art und Weisen realisiert werden. Sollen Minerale über physisorptive Sammlerbindung aktiviert werden, kann dies über die Konzentration potentialbestimmender Ionen gesteuert werden, so dass eine elektrostatische Anziehung zwischen den polaren Gruppen der Sammler und den zu hydrophobierenden Feststoffoberflächen entsteht. Des Weiteren können Adsorptionsbrücken zwischen den Sammlermolekülen und den Mineraloberflächen ausgebildet werden. Diese werden entweder durch mehrwertige Ionen in der

Sternschicht der elektrischen Doppelschicht oder aber durch Austauschadsorption mit chemisorptivem Charakter an der Feststoffoberfläche realisiert. Die dritte Möglichkeit der Aktivierung besteht in der Zerstörung von Hydrathüllen, welche sich um die Mineraloberflächen ausbilden sowie der Komprimierung der elektrischen Doppelschicht in den vom Sammler nicht bedeckten Oberflächenbereichen. Letzteres kann durch die Zugabe geeigneter Reagenzien geschehen [3] [6] [47]. Als aktivierende Reagenzien werden zumeist lösliche anorganische Salze verwendet, welche in Lösung in Ionen übergehen und anschließend mit der Mineraloberfläche reagieren [3].

Drückende Reagenzien können die Selektivität der Flotation erhöhen, indem sie an ausgewählte Mineraloberflächen adsorbieren, um diesen einen hydrophilen Charakter zu verleihen. Auf diese Weise wird das Anlagern der Minerale an die aufsteigenden Luftblasen und das Austragen im Schaum unterbunden und sie verbleiben in der Trübe [3]. Die Voraussetzung für die drückenden Eigenschaften erhält das Molekül zum einen durch eine wasserlösliche polare Gruppe, zum anderen besitzt es einen Rest mit hydrophilem Charakter [47]. Im Wesentlichen gibt es vier unterschiedliche Mechanismen, um Minerale zu drücken. Vergleichbar mit den Belebbern ist es bei den Drückern möglich, bei der Verwendung von physisorptiven Sammlerbindungen die potentialbestimmenden Ionen in der Art und Weise zu steuern, dass sie eine elektrostatische Abstoßung zwischen den polaren Sammlergruppen und den zu drückenden Mineraloberflächen hervorrufen. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, eine hydrophile Adsorptionsschicht durch Zugabe von Reagenzien auszubilden, welche nachfolgend die Sammleradsorption verhindert oder aber bereits an der Oberfläche angelagerte Sammlermoleküle verdrängt. Besteht die Gefahr einer Autoaktivierung durch Readsorption von Lösungsbestandteilen in der Trübe, beispielsweise Metallkationen, welche als Adsorptionsbrücke zwischen Sammlermolekülen und Mineraloberflächen fungieren, müssen diese durch geeignete Reagenzien ausgefällt oder in nicht-aktivierenden löslichen Komplexen gebunden werden. Ebenso können drückende Mechanismen mit hydrophilen, makromolekularen organischen Stoffen (Stärke, Cellulose) oder anorganischen Kolloiden (Wasserglas) erzielt werden [6].

pH-Wert regulierende Reagenzien werden eingesetzt, um den pH-Wert der Trübe einzustellen. Dies ist von besonderer Bedeutung, da unterschiedliche Minerale je nach pH-Wert unterschiedlich gut flotierbar sind [43] bzw. die Adsorption der Sammler an die Mineraloberfläche in der Regel pH-Wert-abhängig ist [49]. Um ein saures Milieu der Trübe herzustellen wird zumeist Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) verwendet, es können jedoch auch

andere Säuren wie beispielsweise Salzsäure (HCl) oder schweflige Säure (H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) zur Anwendung kommen. Zur Einstellung eines alkalischen Milieus ist der Einsatz von Branntkalk (CaO) respektive Calciumhydroxid (Ca(OH)<sub>2</sub>) weit verbreitet, aber auch Natriumhydroxid (NaOH) und Ammoniumhydroxid oder entsprechende Salze [49].

### Schäumer

Schäumer sind heteropolare oberflächenaktive Reagenzien, die an der Luft-Wasser-Grenzfläche angreifen [3] [45] [49]. Sie besitzen sowohl eine hydrophile als auch eine hydrophobe aktive Gruppe [3]. Als Schäumer werden solche Reagenzien bezeichnet, die dem Flotationsprozess zugegeben werden, um hauptsächlich drei Funktionen zu erfüllen:

1. Förderung der Ausbildung und Erhaltung von feinen Blasen
2. Herabsetzen der Aufstiegsgeschwindigkeit der Blasen
3. Ausbildung eines stabilen Schaumes [3]

Die Hauptaufgaben 1. und 2. erhöhen die Wahrscheinlichkeit einer Partikel-Blasen-Kollision. Die Ausbildung feiner Blasen erreicht dies über die wachsende Gesamtblasenoberfläche bei abnehmender Blasengröße. Das Herabsetzen der Aufstiegsgeschwindigkeit der Blasen bedeutet eine längere Verweilzeit dieser in der Trübe und erhöht auf diese Weise die Kollisionswahrscheinlichkeit [3]. Die Ausbildung eines stabilen Schaumes ist ebenfalls von besonderer Bedeutung, denn platzen die Blasen vor dem Abzug ins Flotat, sinken die daran adsorbierten Wertminerale zurück in die Trübe und können nicht in das Konzentrat überführt werden [3] [45]. Schäumer können ähnliche Eigenschaften wie ionische Sammler aufweisen. Demzufolge können Sammler neben ihrem eigentlichen Sammlercharakter auch schäumende Wirkung aufweisen. Ein guter Schäumer hingegen sollte keinerlei Sammlereigenschaften besitzen. Zusätzlich ist es von Vorteil, wenn die eingesetzten Sammler über eine gewisse Wasserlöslichkeit verfügen, um eine homogene Verteilung in der Trübe zu gewährleisten [43] [45]. Weitverbreitete natürliche Schäumer sind u.a. aromatische Alkohole wie Terpeneol oder Kresol [49]. Neben den Alkoholen finden auch synthetisch hergestellte Sammler wie beispielsweise polyglycol- oder polyglycolether-basierte Moleküle eine weite Anwendung [3] [45].

#### 4.4.2.3 Weitere Einflussgrößen

Neben der Auswahl der zuvor genannten Flotationsreagenzien gibt es weitere relevante Einflussgrößen der Flotation, welche zur Interpretation sowie dem Verständnis desselbigen beitragen. Die drei wichtigsten Einflussgrößen werden nachfolgend erläutert.

##### Korngröße

Neben den relevanten Oberflächeneigenschaften der Minerale stellt die Korngröße eine sehr wichtige Einflussgröße auf den Flotationsprozess dar. Es kann beobachtet werden, dass unter gleichbleibenden Bedingungen das maximale Wertstoffausbringen und die damit einhergehende größte massenbezogene Flotationsgeschwindigkeit für mittlere Korngrößenbereiche erreicht wird. Beide Kriterien nehmen sowohl in Richtung des Grob- als auch des Feinkorns ab [47]. Als obere Korngröße für die Flotation von Erzen gelten in der Regel 300 µm bis 400 µm, für spezifisch leichtere Minerale kann sie bis zu 1 mm betragen [48]. Nach [47] wird die beste Anreicherung der Wertstoffe in den größeren Kornbereichen erreicht, die feinsten neigen zu einer schlechten Selektivität. Der Grund für das Sinken des Ausbringens in den groben Korngrößenbereichen ist darauf zurückzuführen, dass entweder die gebildeten Korn-Blase-Aggregate eine zu geringe Auftriebskraft besitzen, um in den Schaum ausgetragen zu werden oder aber, dass die in der Trübe wirkenden Turbulenzen so groß sind, dass die Korn-Blase-Aggregate zerstört werden und die Partikel absinken [47]. Das Abnehmen des Ausbringens und der Flotationsgeschwindigkeit in den feinen Kornbereichen liegt einerseits an den weniger häufigen Partikel-Blase-Kollisionen, welche sich durch die geringe Korngröße des Feinstkorns ( $< 5 \mu\text{m}$ ) ergeben und was zu einer längeren Flotationszeit führt. Andererseits ist durch einen großen Feinstkornanteil ein steigender Verbrauch an Flotationsreagenzien zu verzeichnen. Dies ist durch die große spezifische Oberfläche der feinen Partikel zu erklären, es adsorbieren deutlich mehr Reagenzien als für deren Flotation nötig ist. Die Reagenzien werden auf diese Weise dem Grob- und Mittelkorn entzogen und stehen für die Flotation nicht mehr zur Verfügung [47] [48]. Zusätzlich kann es zur Mitführung feinsten hydrophiler Partikel aus der Trübe kommen, da Feinstkorn in der Regel bereits bei geringer Sammleradsorption an den aufsteigenden Blasen haften bleibt und mit in den Schaum ausgetragen wird [47]. Auch können die Feinstkorn-Schlämme größere Partikel mit einem feinen Film umhüllen und so deren Oberflächeneigenschaften negativ beeinflussen [47] [48]. Diese Anlagerungen können durch Van-der-Waals-Kräfte, hydrophobe Wechselwirkungen oder aber durch unterschiedliche Ladungsvorzeichen, also durch elektrostatische Kräfte entstehen [47].



## Kontaktwinkel

Um Aussagen über die Hydrophobizität treffen zu können, wird der Randwinkel eines Dreiphasensystems, wie es in der Flotation auftritt, bestimmt. Die drei Phasen, welche Abbildung 18 entnommen werden können, bilden sich durch die Anlagerung von Feststoffpartikeln an die in Flüssigkeit aufsteigenden Luftblasen.

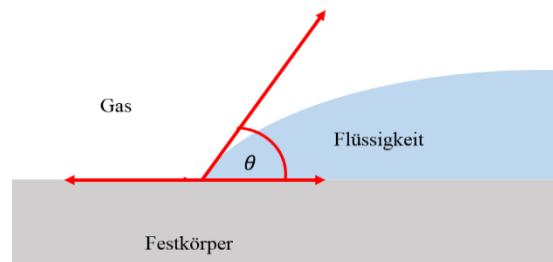


Abbildung 18: Schematische Darstellung des Dreiphasensystems mit dem ausgebildeten Randwinkel  $\theta$ , nach [51]

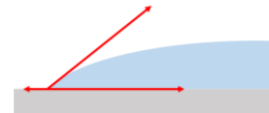
Der Randwinkel  $\theta$ , der über die flüssige Phase gemessen wird, ist dabei ein Maß für die Benetzbarkeit der Feststoffoberflächen durch die flüssige Phase [45] [47]. Je nach Ausprägung des Randwinkels wird, wie in Tabelle 4 dargestellt, in drei Fälle unterschieden [45] [50]:

Tabelle 4: Schematische Darstellung unterschiedlicher Ausprägungen des Randwinkels  $\theta$ , nach [51]

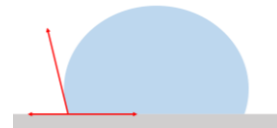
$\theta = 0$  vollständige Benetzung



$\theta \leq 90^\circ$  Teilbenetzung



$\theta \geq 90^\circ$  Nichtbenetzung



Um bei der Flotation Partikel in den Schaum zu überführen, muss eine möglichst geringe Benetzung der Partikel vorliegen, der Kontaktwinkel muss demzufolge möglichst groß sein [45] [47]. Da es bei realen Oberflächen immer auch zu Rauigkeiten und stofflicher Inhomogenität kommt, sind Vorausberechnungen des Randwinkels nicht möglich [47] [50]. Im Gleichgewichtszustand nimmt der Tropfen eine Form an, die von den drei Grenzflächenspannungen abhängt [47].

## Zeta-Potential

Das Zeta-Potential ist ein Parameter, der helfen kann, das Verhalten von kolloidalen Suspensionen zu verstehen. Zunächst wird der Begriff der Doppelschicht erklärt, um darauf aufbauend das Zeta-Potential zu erläutern.

In einer Flüssigkeit liegen Feststoffpartikel oft leicht bis stark negativ geladen vor, in der Flüssigkeit befinden sich allerdings sowohl negativ als auch positiv geladene Ionen. Die positiv geladenen Ionen werden durch die negativ geladene Partikeloberfläche angezogen, so dass sich eine positiv geladene Schicht ausbildet. Diese wird als Sternschicht bezeichnet

(vgl. Abbildung 19). Durch die starke Anziehungskraft des Partikels werden weitere positive Ionen angezogen, gleichzeitig jedoch durch die adsorbierte Sternschicht und weitere positive Ionen, welche zum negativ geladenen Partikel wandern, abgestoßen. Dieses dynamische Gleichgewicht aus Anziehung und Abstoßung resultiert in der sogenannten diffusen Schicht [50] [52].

Die Konzentration der positiv geladenen Ionen ist an der Sternschicht am größten und nimmt mit zunehmender Entfernung sukzessive ab. Im Gegensatz dazu ist die Konzentration der negativ geladenen Ionen an der Partikeloberfläche am geringsten und nimmt mit der Entfernung zu. Die Ladungsdichte verläuft in gleicher Weise wie die positiv geladenen

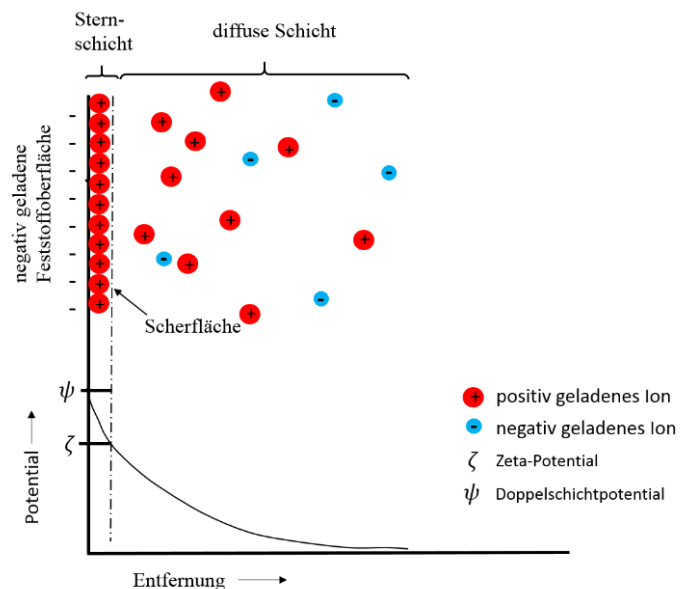


Abbildung 19: Schematische Darstellung der Doppelschicht und des Zeta-Potentials, nach [41] und [49]

Ionen, somit ist sie an der Partikeloberfläche am größten und geht gegen null, sobald die Konzentration von positiv und negativ geladenen Ionen identisch ist. Diese Anordnung aus Stern- und diffuser Schicht wird allgemein als Doppelschicht bezeichnet [52]. Sie verursacht ein elektrokinetisches Potential zwischen der Partikeloberfläche und der umgebenden Flüssigkeit, welches in Millivolt (mV) gemessen und als Oberflächenpotential bezeichnet wird. Die Ausprägung des Oberflächenpotentials ist abhängig von der Oberflächenladung und der Dicke der Doppelschicht. An der Oberfläche selbst ist das Potential am größten und nimmt durch die Sternschicht linear, durch die folgende diffuse Schicht exponentiell ab, bis sie am äußeren Rand der diffusen Schicht den Wert Null erreicht.

Wird nun ein sich bewegendes geladenes Partikel betrachtet, so kann festgestellt werden, dass sich dieses mit einer bestimmten Geschwindigkeit in einem Spannungsfeld bewegt. Die Beweglichkeit des Partikels ist dabei von der Dielektrizitätskonstante und der Viskosität der umgebenden Flüssigkeit sowie dem elektrischen Potential an der Grenze zwischen dem Partikel und der Flüssigkeit abhängig. Diese Grenze wird als Scherfläche bezeichnet und liegt zwischen der Sternschicht und der diffusen Schicht, wobei die Sternschicht als starr angesehen wird, die diffuse Schicht hingegen nicht. Das Zeta-Potential stellt das elektrische Potential an der Scherfläche des bewegten Partikels dar [52].

Es ist möglich, das Zeta-Potential gezielt z. B. durch einen Wechsel des pH-Werts zu verändern, so führt die Senkung des pH-Werts zur Minimierung der gegenseitigen Abstoßung der Partikel (Destabilisierung). Ebenso bewirkt die Zugabe von anorganischen Chemikalien durch Änderung der Ionenstärke eine Herabsetzung des Zeta-Potentials [50]. Weiter kann das Zeta-Potential genutzt werden, um für jedes Mineral einen isoelektrischen Punkt zu bestimmen. An diesem ist das Zeta-Potential gleich null. Der isoelektrische Punkt (PZC) wird auch als Punkt ohne Ladung bezeichnet, da dort die Ladung des Partikels durch die entgegengesetzt geladenen Ionen in der diffusen Schicht neutralisiert wird [53].

#### 4.4.2.4 Ökonomische und ökologische Aspekte der flotativen Erzaufbereitung

Die Anreicherung von Wertmineralen aus sulfidischen Erzen erfolgt, wie bereits in Kapitel 2.1 beschrieben, in der Regel über den Prozessschritt der Flotation. Diese Art der Aufbereitung birgt jedoch auch nicht zu vernachlässigende Kosten, welche in diesem Kapitel kurz erläutert werden.

Zunächst soll die Kostenstruktur der flotativen Aufbereitung betrachtet werden. Durch den Einsatz der Flotation zur Anreicherung der Wertminerale entstehen hohe Betriebskosten, welche sowohl durch die eingesetzten Reagenzien als auch durch die vorbereitende Feinzerkleinerung entstehen. Eine allgemeine Abschätzung der Betriebskosten einer Aufbereitungsanlage ist nachfolgender Abbildung 20 zu entnehmen.

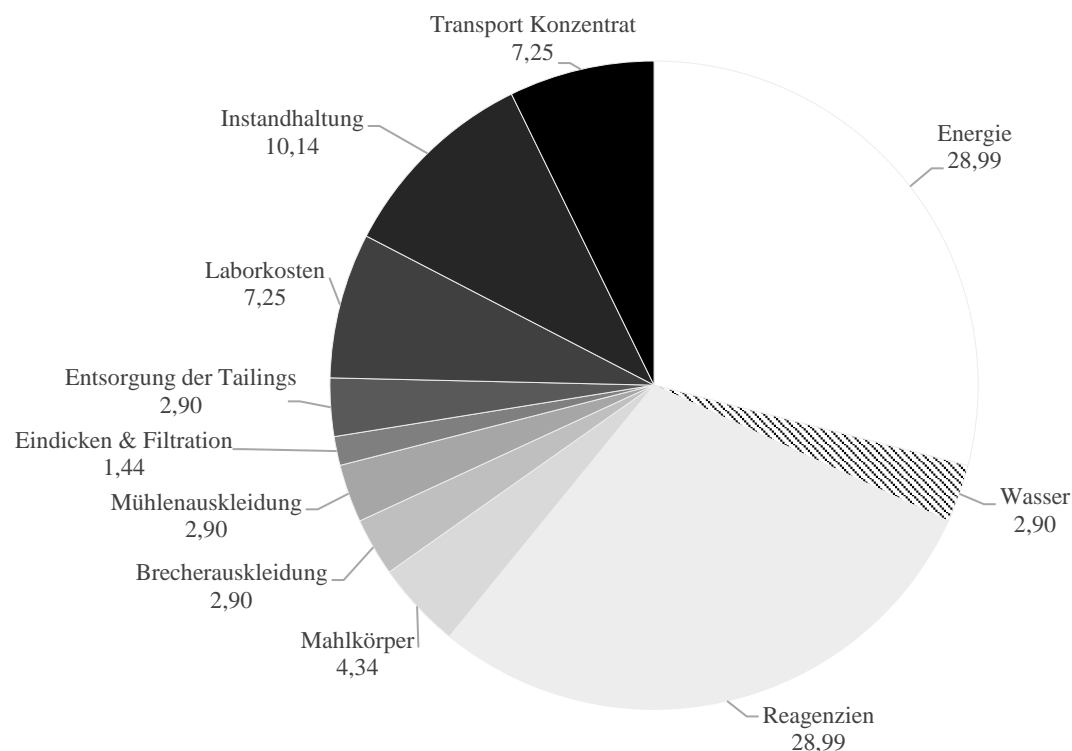


Abbildung 20: Prozentualer Anteil der Betriebskosten (ohne Personalkosten) pro flotativ aufbereiteter Tonne Erz, nach [2]

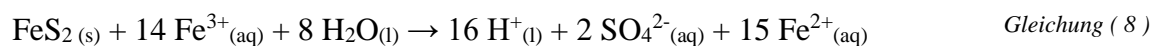
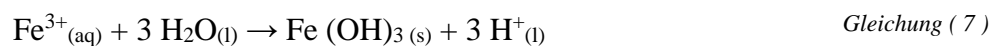
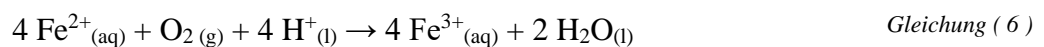
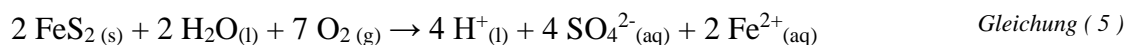
Der Großteil der Betriebskosten wird mit jeweils ca 29 % für Energie und Flotationsreagenzien aufgewandt [2], wobei etwa 30 % des Energiebedarfs die der Flotation vorgeschaltete Feinzerkleinerung des Erzes und 23 % die Flotation selbst ausmachen [7]. Die nächst größeren Kostenfaktoren sind die Instandhaltung der Aufbereitungsanlage mit ca. 10 % sowie die Labor- und Transportkosten des Konzentrates zu gleichen Teilen mit je 7,25 %. Die Verschleiß- und Anschaffungskosten der Mahlkörper werden mit 4,34 % der gesamten Betriebskosten beziffert. Die Auskleidung der Zerkleinerungsaggregate, der Wasserverbrauch sowie die Entsorgung der Tailings nehmen jeweils 2,90 % ein. Der geringste Kostenaufwand wird für das Eindicken und Filtrieren des Konzentrates mit 1,45 % angegeben [2]. Also entfallen allein auf die für die Flotation vorbereitenden Prozessschritte und die Flotationschemikalien mehr als die Hälfte der Betriebskosten.

Neben den ökonomischen Aufwendungen gibt es zusätzlich diverse zu berücksichtigende Umwelteinflüsse, die durch die Primärrohstoffaufbereitung, im Besonderen durch die Flotation entstehen können und die ggfs. durch nachgeschaltete, ebenfalls Kosten verursachende Prozesse kompensiert werden müssen. Zum einen werden während der Flotation Chemikalien eingesetzt, welche nicht immer zurückgewonnen werden (können) und somit über Abwässer in nahegelegene Oberflächenwässer eingetragen oder mit dem verbleibenden Bergematerial abgelagert werden und teilweise stark toxische Wirkungen auf die umgebende Flora und Fauna haben, wenn sie nicht in Nachschaltprozessen neutralisiert oder ausgeschleust werden können. Zu diesen Chemikalien zählen beispielsweise Cyanid-Verbindungen, welche insbesondere in der Aufbereitung als Drücker Einsatz finden und in der Regel durch alkalische Chlorierung oder Oxidation unschädlich gemacht werden. Dennoch können durch die Zerstörung der Cyanide andere toxische Verbindungen gebildet werden, wie beispielsweise Thiocyanate oder Ammoniak. Besonders kritisch betrachtet werden im Bereich der Kationen-aktiven Sammler Amine, da diese kaum biologisch abbaubar sind [3]. Für die direkte Sulfidflotation spielen diese allerdings keine Rolle.

Bei der Aufbereitung von Erzen entstehen außerdem sehr große Mengen an fein- und feinstkörnigen Rückständen, auch als Tailings bezeichnet. Für die Entsorgung dieser Tailings stehen prinzipiell drei unterschiedliche Verbringungsarten zur Verfügung, wobei die erste am häufigsten praktiziert wird:

1. Einleitung in einen Bergeteich
2. Einsatz als Füllmaterial in stillgelegten Minen
3. Sub-marine Verbringung [54]

Insbesondere Tailings aus der Sulfiderz-Aufbereitung haben auf Grund ihrer chemischen Zusammensetzung, der geringen Partikelgröße (abgestoßenes Feinstkorn aus der Flotation vorgeschalteten Entschlammung) und der daraus resultierenden großen Oberfläche ein besonders hohes Potential, saure Wässer zu bilden. Saure Wässer entstehen bei der Oxidation von Sulfiden durch gleichzeitige Anwesenheit von Wasser und Sauerstoff, wobei Bakterien diesen Prozess noch beschleunigen können [3] [55]. Zu beachten ist, dass unterschiedliche Minerale durch ihre jeweiligen Reaktionszeiten und Oxidationsprodukte auch unterschiedlich stark zur Ausbildung der sauren Wässer neigen. Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ), Pyrrhotin ( $\text{Fe}_n\text{S}_{n+1}$ ) oder Sphalerit sind beispielsweise sehr reaktiv und die Oxidation resultiert in sehr sauren Wässern, während Galenit ( $\text{PbS}$ ), Millerit ( $\text{NiS}$ ) oder Covellin ( $\text{CuS}$ ) auf Grund geringerer Eisen-Freisetzung während der Oxidation und stabilerer Kristallstrukturen weniger reaktiv sind [18] [55]. In nachfolgender Gleichung ( 5 ) bis Gleichung ( 8 ) sind die einzelnen Reaktionsschritte der Sauerwasserentstehung am Beispiel des Pyrits dargestellt [55]:



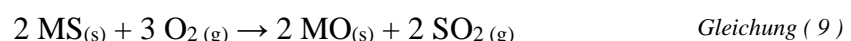
Dabei sind:	$\text{FeS}_2$	Pyrit	$\text{SO}_4^{2-}$	Sulfat-Ion
	$\text{H}_2\text{O}$	Wasser	$\text{Fe}^{2+}$	Zweiwertiges Eisen
	$\text{O}_2$	Sauerstoff	$\text{Fe}^{3+}$	Dreiwertiges Eisen
	$\text{H}^+$	Freie Säure		

Wie Gleichung ( 5 ) zeigt, wird Pyrit unter Anwesenheit von Wasser und Sauerstoff zu  $\text{Fe}^{2+}$  umgewandelt, welches dann als Eisensulfat vorliegt und nachfolgend von  $\text{Fe}^{2+}$  zu dreiwertigem Eisen oxidiert wird (Gleichung ( 6 )). Liegt der pH-Wert über 2,8, so wird das dreiwertige Eisen in Verbindung mit Wasser und unter Bildung weiterer  $\text{H}^+$ -Ionen zu Eisen(III)hydroxid umgewandelt, welches anschließend als Feststoff ausfällt (Gleichung ( 7 )). Bei einem pH-Wert über 4 kann die Oxidation des zweiwertigen Eisens abiotisch oder aber durch Bakterien katalysiert werden. Unter einem pH-Wert von 4 nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit der abiotischen Reaktion ab und die biologische Oxidation

gewinnt an Bedeutung. Kommt das gebildete  $\text{Fe}^{3+}$  mit Pyrit in Kontakt, so agiert es, wie in Gleichung ( 8 ) zu sehen, als Oxidationsmittel für Pyrit. Durch diesen Sachverhalt wird einerseits zusätzlich Säure gebildet und andererseits entsteht neues  $\text{Fe}^{2+}$ , welches erneut zu  $\text{Fe}^{3+}$  oxidiert werden kann [55]. Hat der Prozess der Sauerwasserbildung erst einmal begonnen, so ist er auf Grund des oben beschriebenen Oxidationskreislaufes nur noch schwer zu stoppen oder zu kontrollieren [3]. Als weitere Folge der steigenden Acidität des Wassers werden Schwermetalle wie Kupfer, Zink oder Nickel, welche noch in Restkonzentrationen in den Tailings enthalten sind, mobilisiert. Die Mobilisierung von Blei erfolgt in der Regel nur durch biologische Laugeaktivitäten, da hier z.T. auch organische Säuren gebildet werden, die Blei in nennenswertem Maße lösen können im Gegensatz zu Schwefelsäure. Die toxischen Wirkungen der Schwermetalle schädigen Flora und Fauna nachhaltig. Auch kann es bei Leckagen von Bergeteichen oder Dammbrüchen zur Kontamination von angrenzenden Oberflächenwässern und in Folge dessen des Grundwassers kommen [3] [18] [54] [55].

#### 4.5 Rösten

Rösten ist ein vielfach angewandter Prozess, der in der Aufbereitung von Sulfiderzen eine wichtige Rolle spielt. Da Sulfide gegenüber Säuren und Basen sehr beständig sind, werden erzeugte Sulfidkonzentrate vor der hydrometallurgischen Weiterverarbeitung häufig in reaktivere Oxide überführt. Es können sich jedoch auch reaktionsärmere Verbindungen wie Spinelle während des Röstens ausbilden. Die Umwandlung der Sulfide in die jeweiligen Oxide verläuft gemäß Gleichung ( 9 ) [56] [57] [58]:



Dabei sind:	MS	Metallsulfid
	O <sub>2</sub>	Sauerstoff
	MO	Metalloxid
	SO <sub>2</sub>	Schwefeldioxid

Das Metallsulfid wird mit (Luft)Sauerstoff in Kontakt gebracht und zum Metalloxid umgewandelt. Bei der Reaktion entsteht SO<sub>2</sub>, welches als Abgas abgezogen, zu SO<sub>3</sub> oxidiert und zu Schwefelsäure weiterverarbeitet wird. Die Reaktion aus Gleichung ( 9 ) ist exotherm und verläuft unter Normalbedingungen (Temperatur und Luftzufuhr) selbstständig ab, so dass vergleichsweise geringe Mengen an Brennstoff benötigt werden. Zur Gewährleistung einer vollständigen Entfernung des Sulfidschwefels sind während des Röstprozesses Temperaturen von 800 °C - 950 °C aufzubringen und eine kontinuierliche

Umwälzung des Konzentrates zu realisieren [56] [58] [59]. Liegen die Temperaturen unter 800 °C, so kann es vermehrt zur Bildung von SO<sub>3</sub> und somit auch zur Entstehung von Metallsulfaten kommen, wie Gleichung ( 10 ) und Gleichung ( 11 ) zeigen. Bei Temperaturen über 800 °C sind diese Sulfate nicht mehr stabil und werden zerstört [57] [58].



Dabei sind:	SO <sub>2</sub>	Schwefeldioxid
	O <sub>2</sub>	Sauerstoff
	SO <sub>3</sub>	Schwefeltrioxid
	MO	Metalloxid
	MSO <sub>4</sub>	Metallsulfat

Das zuvor erwähnte Umwälzen während des Prozesses begünstigt den Gas-Feststoff-Kontakt und unterstützt den Röstvorgang, da die Oxidation eine Oberflächenreaktion ist. So wird zunächst die Oberfläche des Metallsulfids oxidiert, was zu einer porösen Oxidschicht führt. Durch diese poröse Schicht wiederum kann weiterer Sauerstoff eindringen und so die inneren Bereiche des Sulfids oxidieren, während das SO<sub>2</sub> aus den Poren ausgast [58].

## 4.6 Hydrometallurgische Verfahren

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der im späteren Verlauf eingesetzten hydrometallurgischen Verfahren beschrieben. Hierzu zählen sowohl die Laugung als auch die Funktionsweise von Ionenaustauschern.

### 4.6.1 Laugung

Die Laugung zählt zu den hydrometallurgischen Aufschluss- und Anreicherungsverfahren und wird immer dann eingesetzt, wenn der Wertmetallgehalt sehr gering ist und eine selektive Laugung der Wertmetalle möglich ist, wenn der Verwachsungsgrad so hoch ist, dass ein vollständiger Aufschluss für eine nachgeschaltete mechanische Aufbereitung nicht erreicht werden kann oder aber, wenn hohe Reinheiten > 99,9 % der Wertmetalle erzielt werden sollen und aus diesem Grund chemische Reinigungsverfahren, wie beispielsweise Solventextraktion, Elektrolyse oder Ionenaustauscher erforderlich sind. Im Falle eines zu hohen Verwachsungsgrades für die Gewinnung finaler Konzentrat-Qualitäten durch Aufschluss und Sortierung in einer mechanischen Aufbereitung allein, können dort erzeugte Vorkonzentrate ebenfalls einer weiteren Aufbereitung durch Laugung zugeführt werden.

#### 4.6.1.1 Grundlagen der Laugung

Der Prozess des Laugens kann in zwei Verfahrensschritte unterteilt werden; dabei handelt es sich zum einen um die Überführung der Metallionen in ein geeignetes Lösungsmittel und zum anderen um die Anreicherung und Gewinnung der Metalle. [57] [60]

Der Hauptverfahrensschritt der Laugung ist die Überführung eines festen Stoffs in eine Lösung. Der Stoffübergang vollzieht sich mit einer bestimmten Geschwindigkeit, welche von unterschiedlichen Faktoren abhängig ist. Zu den wichtigsten zählen hierbei der Diffusionskoeffizient, die Oberfläche der zu lösenden Partikel sowie die Konzentrationen im gesättigten Zustand der Lösung. Während des Laugungsprozesses kommt es außerdem zur Ausbildung eines Grenzfilms aus gesättigter Lösung an der Partikeloberfläche. Dieser hat auch einen Einfluss auf die Lösegeschwindigkeit, da das Lösungsmittel durch den Film an die Feststoffoberfläche und der gelöste Stoff in entgegengesetzter Richtung in die Lösung diffundieren muss. Diese Schichtdicke kann durch Rühren reduziert werden. Die Lösegeschwindigkeit kann zusätzlich durch eine Vergrößerung der Partikeloberflächen beeinflusst werden. Eine Erhöhung der Temperatur hat sowohl eine Steigerung des Diffusionskoeffizienten als auch der Sättigungskonzentration zur Folge. Allerdings ist zu beachten, dass mit steigender Temperatur die Löslichkeit von Salzen nicht uneingeschränkt erhöht werden kann. So nimmt bei sehr hohen Temperaturen die Löslichkeit teilweise bis zur völligen Unlöslichkeit ab. Dies wird in der Regel für die selektive Fällung aus Lösungen ohne weiteren Reagenzienzusatz genutzt [60].

Der Prozess des Lösens von Feststoffen folgt in der Regel einer chemischen Umsetzung, wobei der elektrochemische Vorgang des Elektronentransports eine wichtige Rolle spielt. Werden beispielsweise Metallsulfide betrachtet, welche als Halbleiter gelten, so lässt sich feststellen, dass deren elektrische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur sehr gering und somit nicht für einen Elektronentransport geeignet ist. Diese gelten außerdem in Säuren als unlöslich. Dass sie sich entsprechende Minerale dennoch in Säuren lösen, ist dem Einbau anderer Metallionen oder Strukturschwächen-/schwächungen geschuldet, die den Säuren einen Angriffspunkt bieten und somit den Elektronentransport und damit den Lösevorgang ermöglichen [60].

An das Lösungsmittel selbst werden in einem Laugungsprozess unterschiedliche Anforderungen gestellt. Einerseits soll das Lösungsmittel das Zielmineral selektiv gegenüber der Gangart lösen und andererseits soll es nicht toxisch, preiswert sowie gut regenerierbar sein. Unter den Säuren ist verdünnte Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) das wichtigste Lösungsmittel, da sie die angeführten Anforderungen am besten erfüllt. Auf Grund höherer Einkaufspreise



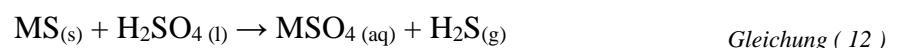
und Korrosionsproblemen kommen Salzsäure (HCl) und Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) seltener zum Einsatz. Alkalische Lösungsmittel werden bevorzugt bei karbonatischer Gangart eingesetzt, welche sich in Säuren gut lösen und somit einen vermehrten Säureverbrauch zur Folge haben. Häufig ist die Anwendung von Natronlauge (NaOH), auch sie ist günstig und gut regenerierbar. Zudem spielt Ammoniak (NH<sub>4</sub>OH) eine relevante Rolle [57] [60].

Die Ausführung der Laugung kann zudem in unterschiedlichen Prozessen realisiert werden. So wird zwischen Drucklaugung, Rührlaugung, Perkulatorlaugung, Haldenlaugung sowie In-situ-Laugung unterschieden. Die Laugung kann durch in der Regel anorganische Laugemittel oder durch Biolaugung erfolgen. Bei der Drucklaugung werden in Autoklaven erhöhte Temperaturen und Drücke zur Änderung der Gleichgewichtszustände genutzt, so dass sich die Löslichkeit der Zielminerale erhöht [57].

Die Gewinnung des Zielmetalls aus der Lösung kann über unterschiedliche verfahrenstechnische Routen realisiert werden. Ein wichtiger Prozess ist die elektrochemische Gewinnung, aber auch Fällung und Zementation sind gängige Verfahren. Fällungen können durch Änderung der Lösungsparameter erzielt werden. So genügt oftmals die Veränderung der Temperatur, des pH-Werts oder aber die Verdünnung einer gesättigten Lösung. Zur Initialisierung der Fällung sind häufig Kristallisationskeime notwendig, welche durch Impfen der Lösung zur Verfügung gestellt werden. Auch durch Zementation kann eine selektive Trennung des Zielmetalls aus der Lösung erfolgen. Das Prinzip der Zementation beruht auf der Fällung des Zielmetalls in elementarer Form durch ein unedleres Metall [57].

#### 4.6.1.2 Sulfidlaugung

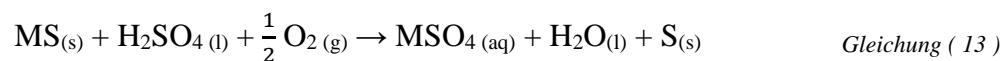
Für die Laugung von Zink- und Kupfersulfiden wird zumeist Schwefelsäure eingesetzt, wobei die Löslichkeit in verdünnter Schwefelsäure sehr gering ist. Diese kann durch die Zugabe von Oxidationsmitteln wie beispielsweise Sauerstoff in Gegenwart von Eisen-salzen erhöht werden oder es wird konzentrierte Schwefelsäure, welche oxidierende Eigenschaften aufweist, eingesetzt [61] [62]. Wird die Laugung von Sulfiden ohne Oxidationsmittel durchgeführt, so reagieren diese nach folgender allgemeinen Gleichung ( 12 ) [62]:



Dabei sind:

MS	Metallsulfid
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Schwefelsäure
MSO <sub>4</sub>	Metall als Sulfat in Lösung
H <sub>2</sub> S	Schwefelwasserstoff

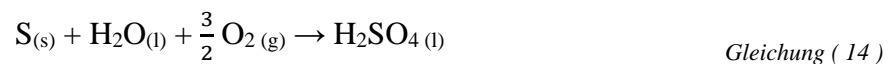
Bei der Laugung von Sulfiden unter reduzierenden Bedingungen entsteht als Nebenprodukt Schwefelwasserstoff. Dies kann durch den Prozess der oxidierenden Laugung vermieden werden, was durch den Einsatz von Oxidationsmitteln erfolgt. Des Weiteren kann die oxidierende Sulfidlaugung unter Druck (10 bar Sauerstoffpartialdruck) in Autoklaven bei 150 °C oder bei etwa 95 °C und unter Atmosphärendruck im Albion-Prozess realisiert werden. Die Reaktionen, welche bei der oxidierende Laugung ablaufen, sind folgender Gleichung ( 13 ) zu entnehmen [9] [61] [62] [63]:



Dabei sind:

MS	Metallsulfid
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Schwefelsäure
O <sub>2</sub>	Sauerstoff
MSO <sub>4</sub>	Metall als Sulfat in Lösung
H <sub>2</sub> O	Wasser
S	Elementarer Schwefel

Wie aus Gleichung ( 13 ) deutlich wird, kann die Bildung von Schwefelwasserstoff durch den Einsatz von Oxidationsmitteln unterbunden werden, stattdessen entsteht elementarer Schwefel. In einem zweiten Schritt wird anschließend der elementare Schwefel mit dem entstehenden Wasser und Sauerstoff zu Schwefelsäure oxidiert (vgl. Gleichung ( 14 ) ) [9] [61] [62].

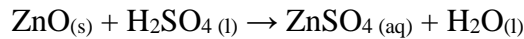


Dabei sind:

S	Elementarer Schwefel
H <sub>2</sub> O	Wasser
O <sub>2</sub>	Sauerstoff
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Schwefelsäure

#### 4.6.1.3 Oxidlaugung

Die Laugung von Oxiden wird häufig nach dem Röstprozess von sulfidischen Konzentraten, im Besonderen von Zinkblende eingesetzt. Das aus der Röstung resultierende Produkt setzt sich hauptsächlich aus Zinkoxid, etwa 4 % Zinksulfat und wenigen Prozent Zinkferrit zusammen. Während sich Zinksulfat bereits in Wasser löst, wird Zinkoxid mit verdünnter Schwefelsäure bei etwa 50 °C bis 60 °C in Lösung gebracht. Die Überführung des Zinks in die wässrige Phase ist in folgender Reaktionsgleichung 14 dargestellt [57] [61] [62]:



Gleichung ( 15 )

Dabei sind:     $\text{ZnO}$     Zinkoxid  
                    $\text{H}_2\text{SO}_4$    Schwefelsäure  
                    $\text{ZnSO}_4$    Zinksulfat  
                    $\text{H}_2\text{O}$     Wasser

Nach der schwefelsauren Laugung kann das in Lösung gebrachte Zink über Elektrolyse gewonnen werden [57] [61].

#### 4.6.2 Ionenaustauscher

Als Ionenaustauscher werden unlösliche, synthetisch hergestellte, hochmolekulare organische Polymere mit chemisch gebundenen funktionellen Gruppen genannt, welche ihre Ionen (Festionen) gegen Ionen gleicher Ladung aus dem umgebenden Medium (Gegenionen) austauschen können. Abbildung 21 zeigt den schematischen Aufbau eines Ionenaustauscherharzes.

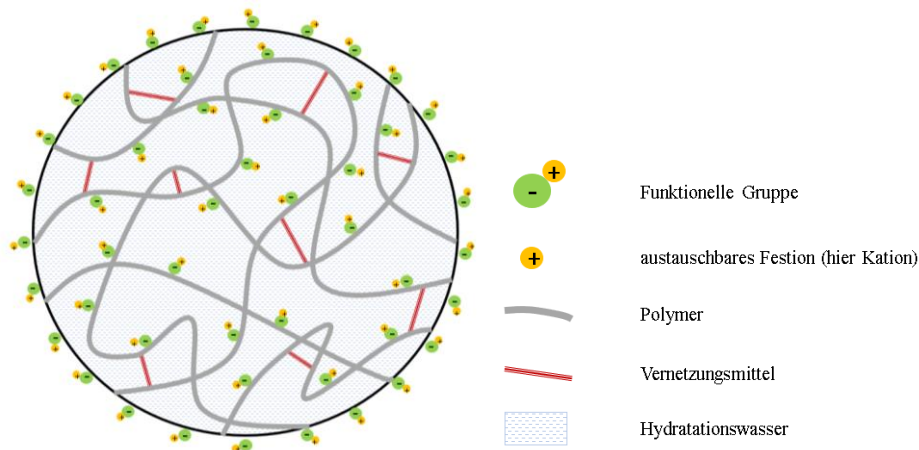


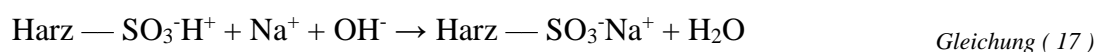
Abbildung 21: Schematische Darstellung eines Ionenaustauscherharzes, nach [64]

Ionenaustauscher stellen in der Regel ein dreidimensionales Netzwerk dar, das aus mehreren Polymerketten besteht. Hierfür wird zumeist Styrol verwendet. Die Styrolketten werden mit Hilfe von Vernetzungsmitteln, wie beispielsweise Divinylbenzol, miteinander vernetzt. Diese Grundstruktur wird als Matrix bezeichnet. Die Matrix kann zwei unterschiedliche innere Strukturen aufweisen. Zum einen gibt es gelartige Ionenaustauscher. Sie weisen keine oder lediglich kleinste abgetrennte Poren mit Größen von 0,5 nm bis 20 nm auf. Hier wird auch von sogenannten mikroporösen Ionenaustauschern gesprochen. Besitzen die Harze dagegen eine multikanale Struktur mit Größen zwischen 20 nm und 200 nm, werden diese als makroporöse Ionenaustauscher bezeichnet [65]. Die eingesetzten Polymere können als hochmolekulare Säuren oder Basen betrachtet werden,

die ihre  $\text{H}^+$ -Ionen bzw.  $\text{OH}^-$ -Ionen austauschen können. Wird eine solche Säure mit einer Base zum Salz abgesättigt, so dass die Kationen des Ionenaustauschers durch die im umgebenden Medium befindlichen Kationen verdrängt werden, wird von einem Kationenaustauscher gesprochen. Wird eine Base mit einer Säure zum Salz abgesättigt, so dass gebundene Anionen von anderen Anionen verdrängt werden, handelt es sich um einen Anionenaustauscher. Alle Austauschvorgänge sind sowohl reversibel als auch stöchiometrisch. Neben den Gegenionen können sich weitere frei bewegliche Ionen mit gleicher Ladung wie die Festionen im Austauscher befinden, diese werden als Co-Ionen bezeichnet. Neben der Aufteilung in Kationen- und Anionenaustauscher wird auch in polyfunktionelle und monofunktionelle Ionenaustauscher unterschieden. Während der erstere verschiedene funktionelle Gruppen aufweist, besitzt zweiter nur eine Art von funktionellen Gruppen [66] [67]. Des Weiteren können Ionenaustauscher in unterschiedliche Arten, je nach Stoffeigenschaften, untergliedert werden:

- I. Kunstharzionenaustauscher
- II. Mineralische und künstliche anorganische Ionenaustauscher
- III. Kohle-basierte Ionenaustauscher
- IV. Andere Stoffe mit ionenaustauschenden Eigenschaften
- V. Cellulose-Ionenaustauscher
- VI. Ionenaustauscher-Membranen
- VII. Flüssige Ionenaustauscher [66]

Im Folgenden wird jedoch nur auf die Kunstharzionenaustauscher eingegangen, da nur diese für die spezifische Problemstellung in der vorliegenden Arbeit von Bedeutung sind. Kunstharzionenaustauscher sind unlöslich, begrenzt quellfähig und ihre Matrix besteht aus einem dreidimensionalen Netzwerk aus Kohlenwasserstoffketten. Sie weisen eine gute chemische und thermische Beständigkeit auf. Neben den Eigenschaften der Matrix stellen die funktionellen Gruppen ein wichtiges Merkmal von Ionenaustauschern dar. Dabei wird in vier Haupttypen unterschieden, die in unterschiedlichen pH-Milieus eingesetzt werden können: stark sauer, schwach sauer, stark basisch und schwach basisch. Stark saure Kationenaustauscher besitzen häufig Sulfonsäuregruppen, welche mit unterschiedlichen Medien interagieren, wie Gleichung ( 16 ) und Gleichung ( 17 ) verdeutlichen [67]:



Wie aus Gleichung ( 16 ) hervorgeht, wird das Wasserstoffion, welches an der funktionellen Gruppe des Ionenaustauschers gebunden ist, durch das in Lösung gebrachte Natrium des Natriumchlorids verdrängt. Bei diesem Austauschvorgang entsteht Salzsäure. Im Falle einer Beschickung mit der Base NaOH (Gleichung ( 17 )) wird ebenfalls der Wasserstoff durch Natrium verdrängt, hierbei entsteht jedoch keine Säure, sondern Wasser. Schwach saure Kationenaustauscher verfügen über Carboxylgruppen ( $-\text{COO}^-$ ) als funktionelle Gruppe und können keine neutralen Salze wie beispielsweise NaCl aufspalten. In ihrer Anwendung sind sie weniger verbreitet als stark saure Austauscher. Stark basische Anionenaustauscher besitzen meist quartäre Ammoniumgruppen ( $-\text{N}^+\text{R}_3$ ), wobei R in der Regel einer Methylgruppe ( $\text{CH}_3$ ) entspricht. Schwach basische Anionenaustauscher können primäre, sekundäre oder tertiäre Amine als funktionelle Gruppe haben, tertiäre Amine ( $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) sind jedoch am häufigsten verbreitet [67].

Neben den bereits genannten Charakteristika der Ionenaustauschermatrix und den daran gebundenen funktionellen Gruppen gibt es weitere Eigenschaften, welche die Effektivität und Wirkungsweise des Ionenaustauschers beeinflussen.

#### 4.6.2.1 Kapazität

Die Kapazität ist die wichtigste Eigenschaft der Ionenaustauscher. Sie gibt an, wie viele Gegenionen das Harz austauschen kann. Dabei wird in Gesamtkapazität und nutzbare Kapazität unterschieden. Die Gesamtkapazität beschreibt die Gesamtanzahl aller Festionen am Harz und somit die Anzahl an austauschfähigen Gegenionen, während die nutzbare Kapazität die Menge an Festionen bzw. austauschbaren Gegenionen angibt, welche unter den jeweilig gewählten Bedingungen ausgenutzt werden können. Die Kapazität ist von unterschiedlichen äußeren Bedingungen abhängig, wie beispielsweise dem pH-Wert, da die funktionellen Gruppen, je nach Austauscher, starke oder schwache Säuren/Basen darstellen. Zu beachten ist jedoch, dass stark saure oder basische Ionenaustauscher über einen weiten pH-Bereich kapazitätsunabhängig sind, während schwach saure oder basische Ionenaustauscher empfindlicher auf Änderungen des pH-Werts reagieren [66] [67].

#### 4.6.2.2 Selektivität

Die Selektivität basiert auf dem Austauschprozess zwischen Gegen- und Festionen. Sie gibt an, wie leicht Gegenionen aufgenommen und sich gegenseitig wieder verdrängen können. Dies entscheidet sich hauptsächlich über die ionische Ladung sowie über die Größe der Ionen. So bevorzugen Ionenaustauscher bei niedrig konzentrierten wässrigen Lösungen mehrwertige Ionen vor einwertigen Ionen (z.B.  $\text{Th}^{\text{IV}+} > \text{La}^{\text{III}+} > \text{Ca}^{\text{II}+} > \text{Na}^+$ ). Die

bevorzugte Aufnahme der mehrwertigen Ionen ist jedoch abhängig von der Konzentration und nimmt ab, je höherkonzentriert die Lösung vorliegt. In niedrigkonzentrierten Lösungen nimmt bei Ionen gleicher Ladung die Selektivität mit steigender Atomnummer zu (z.B.  $\text{Li}^3 < \text{Na}^{11} < \text{K}^{19} < \text{Rb}^{37} < \text{Cs}^{55}$ ). Auch kann es bei großen Gegenionen zu einer sterischen Hemmung für die naheliegenden Poren kommen. Besitzen mehrere in der Lösung vorliegende Gegenionen die gleiche Ladung und den gleichen Ionenradius, reicht die übliche Selektivität des Ionenaustauschers nicht für eine effektive Trennung aus. In solchen Fällen kommen chelatisierende Chemikalien zum Einsatz. Darüber hinaus nimmt die Selektivität eines Ionenaustauschers mit steigendem Vernetzungsgrad zu, jedoch lediglich bis zu einer Vernetzung von etwa 15 %; bei höherer Vernetzung sinkt sie wieder. Der stöchiometrische und reversible Ionenaustausch unterliegt hierbei den Gesetzmäßigkeiten eines Gleichgewichts und dem Massenwirkungsgesetz [65] [66] [67].

#### 4.6.2.3 *Partikelgröße*

Die Partikelgröße der Ionenaustauscherharze unterscheidet sich im trockenen und im nassen Zustand, was durch das Quellverhalten des Harzes bedingt ist und direkt von den funktionellen Gruppen und der Vernetzung abhängig ist. Auch beruht die Auswahl der Partikelgröße immer auf einem Kompromiss zwischen einem möglichst geringen Druckabfall im Harz und geeigneten Stoffaustauschbedingungen, welche für den Ionentransport zu den funktionellen Gruppen von großer Bedeutung ist. In der Regel sind die eingesetzten Austauscherharz-Partikel kugelförmig mit einem Durchmesser zwischen 0,3 mm und 1,2 mm. Kleinere Partikel sind mechanisch stabiler als größere und weisen auf Grund von geringeren Kontaktzeiten zwischen dem flüssigen Medium und dem Harz eine bessere Kinetik auf, da die Diffusionswege der auszutauschenden Ionen zu den funktionellen Gruppen geringer sind. Jedoch sinkt mit abnehmender Partikelgröße die Fließgeschwindigkeit auf Grund von größeren Reibungswiderständen [65] [66] [67].

#### 4.6.2.4 *Chemische und physikalische Beständigkeit*

Die chemische und physikalische Beständigkeit von Ionenaustauschern bedingt in direkter Weise deren Lebensdauer. Ionenaustauscher sind über den gesamten pH-Bereich und in den meisten Fällen gegenüber organischen und anorganischen Chemikalien stabil, mit wenigen Ausnahmen: starke Oxidationsmittel wie beispielsweise Chlor, Ozon oder auch Peroxide. Bei zunehmender Konzentration an Oxidationsmitteln sowie bei Anwesenheit von Eisen- oder Kupferverbindungen steigt die Oxidationsrate des Harzes. Dies hat eine Verminderung der Vernetzung und somit eine erhöhte Quellung zur Folge. Ebenso können

sie leicht an Kapazität oder an ihrer Säure- bzw. Basenstärke verlieren. Auch Fällungen an der Oberfläche des Ionenaustauschers können diesen wirkungslos machen.

Die physikalische Beständigkeit kann sowohl durch mechanische Kräfte, welche auf den Ionenaustauscher wirken als auch durch Temperaturänderungen verringert werden. Zu den mechanischen Beanspruchungen können u.a. regelmäßige Schwell- und Schrumpfzyklen mit einhergehenden osmotischen Druckänderungen, statischer Druck sowie Abrasion zählen. Bei Überschreitung von Temperaturgrenzwerten, welche für jeden Austauscher spezifisch sind, können die funktionellen Gruppen zerstört werden, wobei die Zerstörungsrate exponentiell mit steigender Temperatur verläuft [66] [67].

#### *4.6.2.5 Vernetzung*

Das Maß der Vernetzung eines Ionenaustauschers ist ein wichtiger Parameter, der einen großen Einfluss auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Harzes ausübt. So bestimmt der Vernetzungsgrad in erster Linie seine Löslichkeit. Ionenaustauscherharze, welche nur eine geringe Vernetzung aufweisen, neigen zu einer erhöhten Feuchtigkeitsadsorption. Dies beeinflusst auch deren Volumenänderung deutlich. Polymere, die einen höheren Vernetzungsgrad aufweisen, sind insgesamt stabiler und gegen mechanisch einwirkende Kräfte resistenter. Solche Ionenaustauscher quellen jedoch auch weniger und sind für die Gegenionen schwerer zugänglich. Weitere physikalische Eigenschaften, die durch den Vernetzungsgrad bestimmt werden, sind somit der Feuchtigkeitsgehalt und die Partikelgröße, aber auch die damit verbundenen Charakteristika wie Morphologie, Zunahme der Oberfläche und das Volumen der Harze im gequollenen Zustand. Bei der Vernetzung wird unterschieden in schwache Vernetzung (0,5 % - 1 % an Brückenbildnern), mittlere Vernetzung (4 % - 10 %) und hohe Vernetzung (> 15 %) [65] [66].

#### *4.6.2.6 Quelleigenschaften*

Die Quelleigenschaften und somit die Volumenänderung des Ionenaustauschers sind ebenfalls von unterschiedlichen Faktoren abhängig wie beispielsweise von dem ihn umgebenden Medium. So quillt er in Wasser in anderer Weise als in organischen Lösungsmitteln oder an der Luft. Auch ist die Quellung von der Art der Matrix und deren Vernetzung abhängig. Weiteren Einfluss nehmen die Art und Konzentration der Festionen sowie die Art der Gegenionen [66].

#### *4.6.2.7 Regeneration*

Um die eingesetzten Ionenaustauscherharze über einen möglichst langen Zeitraum nutzen zu können, werden diese in der Regel nach der vollständigen Beladung regeneriert. Die

Regenerierung beruht auf dem Prinzip der Verdrängung von adsorbierten Ionen durch weniger selektive Ionen, welche in hohem Überschuss im Regenerierungsmittel vorliegen. Je nach Art des Austauschers können sowohl Säuren ( $H^+$ -Überschuss) als auch Salz-Solen (Überschuss von  $Na^+$  oder  $Cl^-$ ) oder Laugen ( $OH^-$ -Überschuss) als Regenerierungsmittel eingesetzt werden [65].

#### 4.6.2.8 Betriebsweisen von Ionenaustauschern

Der Einsatz von Ionenaustauscherharzen kann in der Regel über fünf unterschiedliche Verfahren realisiert werden. Diese sind

- der Batch-Betrieb
- das Festbett-Säulenverfahren
- das Schwebebett-Verfahren
- das Bewegtbett-Verfahren
- das „Resin-in-pulp“-Verfahren [65] [68].

Der Batch-Betrieb oder auch „Resin-in-solution“ genannt, ist das einfachste Verfahren zur Durchführung einer ionenselektiven Trennung. Hierbei wird das Ionenaustauscherharz mit der zu behandelnden Lösung unter Rühren oder Schütteln in Kontakt gebracht, bis sich ein Gleichgewicht zwischen den Gegenionen des Austauschers und jenen aus der Lösung eingestellt hat. Nachdem sich das Gleichgewicht eingestellt hat, kann der Austauscher über eine Fest-Flüssig-Trennung von der Lösung getrennt werden und ggf. neues Harz der Lösung zugeführt werden [65] [69]. Die Anwendung des Verfahrens eignet sich in erster Linie für grundlegende Laborversuche [65] und für Austauschvorgänge, bei denen das Gleichgewicht stark auf der rechten Seite der Gleichung ( 16 ) und Gleichung ( 17 ) liegen. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn Kationenaustauscher mit einer Metallsalzlösung oder Anionenaustauscher mit einer Säurelösung in Kontakt gebracht werden [69].

Das Festbett-Säulenverfahren zählt zu den wichtigsten Ionenaustauscherverfahren in der Industrie. Hierbei wird der Ionenaustauscher in einer Säule geschichtet. Die so entstehende Ionenaustauscherpackung kann sowohl von oben nach unten als auch von unten nach oben mit der zu behandelnden Lösung durchströmt werden [65] [69]. Abbildung 22 zeigt den Verlauf des Austausches des in Lösung befindlichen Gegenions ( $C_2$ ), welches gegen die Ionen am Austauscherharz ( $C_1$ ) mittels Durchströmung von oben ausgetauscht werden soll (Phase I). In Phase II kommt die Lösung, beladen mit  $C_2$ , mit der Ionenaustauscherpackung in Kontakt, so dass im oberen Bereich der Säule bereits nach kurzer Zeit der Austausch zwischen  $C_1$  und  $C_2$  stattgefunden hat. Die nachfolgenden Ionen durchdringen die Packung



bis in die Austauschzone, in der weitere  $C_1$ -Ionen gegen quantitativ gegen  $C_2$ -Ionen getauscht werden. Die dadurch freigesetzten  $C_1$ -Ionen treten am Ende der Säule aus.

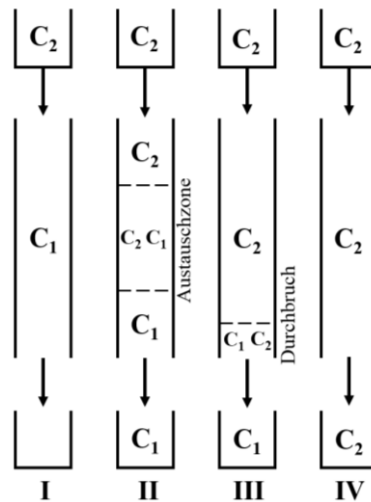


Abbildung 22: Schematische Darstellung der Beladung eines Festbett-Ionenaustauschers, nach [69]

Der Austauschvorgang verschiebt sich immer weiter in Richtung der unteren Säule (Phase III) bis sowohl  $C_1$ - als auch  $C_2$ -Ionen ausgetragen werden. Dieser Zeitpunkt wird als Durchbruch bezeichnet. Von diesem Punkt an steigt die Konzentration der  $C_2$ -Ionen stetig an bis dieselbe der Ausgangslösung erreicht ist (Phase IV). In diesem Zustand findet kein weiterer Austausch mehr statt [69].

Das Schwebebett-Verfahren kommt dann zur Anwendung, wenn die zu behandelnde Lösung suspendierte Feststoffe enthält. Dafür wird die Säule zum Teil mit Ionenaustauscherharz befüllt und anschließend von oben mit der Lösung beaufschlagt. Die Strömungsgeschwindigkeit wird dabei so gewählt, dass das Harz in der Säule aufschwimmen kann. Durch die entstehenden freien Zwischenräume können die suspendierten Feststoffe die Säule ohne weitere Vorbehandlung passieren [65].

Die Prozessführung des Bewegtbett-Verfahrens beruht auf dem Gegenstromprinzip der Stoffströme in einer Säule. An einer Seite der Säule wird die zu behandelnde Lösung aufgegeben und auf der anderen das Ionenaustauscherharz. Dieser Vorgang läuft kontinuierlich ab, so dass einerseits fortlaufend beladener Ionenaustauscher und andererseits von Ionen befreite Lösung aus der Säule abgeführt wird [65].

Eine vergleichsweise neue Form des Ionenaustauschs stellt der Prozess „Resin-in-Pulp“ (RIP) dar. Hierbei wird, insbesondere in der hydrometallurgischen Verarbeitung von Erzen, das Ionenaustauscherharz bereits während des Laugungsprozesses mit dem zu behandelnden Lauge-Feststoff-Gemisch in Kontakt gebracht. Nach erfolgreicher Adsorption der Metalle an den Austauscher wird dieser durch eine einfache Fest-Flüssig-Trennung (Siebung) wieder abgetrennt [68].

## 5 Material & Methoden

Für die Untersuchungen standen zwei Erze aus Lautenthal im Oberharz zur Verfügung; wichtige Rahmendaten zur Probennahme, zu Analysenmethoden sowie zu den eingesetzten Flotationsreagenzien und Ionenaustauscher werden im Folgenden beschrieben.

### 5.1 Material

Für die Untersuchungen zur Entwicklung des nachfolgend beschriebenen Aufbereitungsverfahrens wurden zwei Blei-Zink-Erz-Großproben von ca. 1 t Gesamtmaterial mit Genehmigung des Landesamtes für Bergbau, Energie und Geologie durch Sprengung im stillgelegten Bergwerk Lautenthals Glück, Niveau Ernst-August-Stollen, Querschlag 500 West und 700 West (nachfolgend auch als 500 W und 700 W bezeichnet) im November 2016 genommen. Die Proben lagen nach der Sprengung in Korngrößen im mm-Maßstab bis hin zu Handstücken vor und wurden händisch aus dem Stollen transportiert. Die genaue Position (rote Markierungen) der beiden Probennahmen ist dem Seigerriss der Lautenthaler Lagerstätte (Abbildung 23) zu entnehmen.

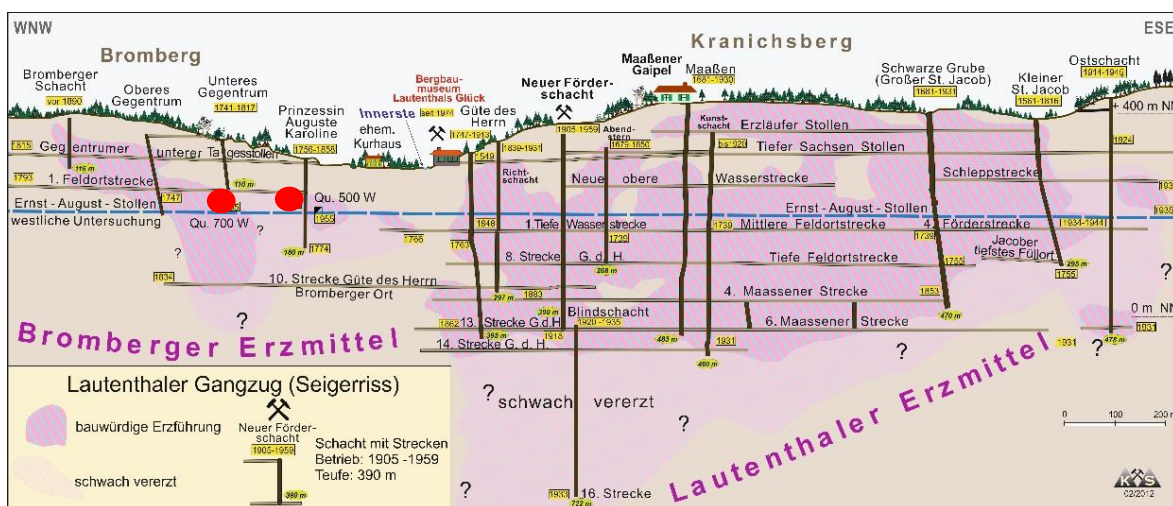


Abbildung 23: Seigerriss der Lautenthaler Lagerstätte [30]

Die beiden Probenahmeorte liegen lediglich 200 m auseinander, unterscheiden sich jedoch in zwei Merkmalen signifikant voneinander. Zum einen liegt der Bleiglanz im Querschlag 500 West grobkristallin vor, der Bleiglanz im Querschlag 700 West ist hingegen sehr feinkristallin verwachsen. Zum anderen unterscheiden sich die beiden Probenahmestellen in der Sondermetallzusammensetzung. Während die Zinkblende bei Querschlag 500 West Gallium enthält, weist die Zinkblende bei 700 West Anreicherungen sowohl von Gallium als auch von Indium auf. Wie es zu diesem Phänomen kommen konnte, ist bislang noch nicht endgültig geklärt. Detaillierte Informationen zur chemischen Zusammensetzung können Kapitel 6.1 entnommen werden.

## 5.2 Versuchsdurchführungen

Die Grob- und Mittelzerkleinerung sämtlicher Erzproben wurde in zwei Laborbackenbrechern und einer Laborwalzenmühle durchgeführt. Die Spaltweiten der Backenbrecher betrugen 10 cm (großer Backenbrecher) bzw. 4 cm (kleiner Backenbrecher), die der Walzenmühle 1 cm. Die Feinzerkleinerung erfolgte in einer Labortrommelmühle mit einem Volumen von 4,184 Litern mit einer Mahlkörperfüllung von 15 Stäben (Länge: 18,4 cm, Durchmesser: 2,4 cm).

Die Flotationen wurden mit einer Labor-Rührwerkszelle des Typs Denver mit einem Fassungsvermögen von 1 Liter realisiert. Die Flotationstrübe setzte sich pro Flotation aus 1 Liter Wasser und 200 g des Blei-Zink-Erzes zusammen. Die Flotationschemikalien (Sammler und Schäumer 10 %ig; Drücker und Beleber 1 %ig) wurden mit Pipetten zur Trübe hinzudosiert. Zur Erhöhung des pH-Wertes wurde Kalkmilch eingesetzt, die Kontrolle des pH-Wertes erfolgte mittels Standardglaselektrode. Die Entwässerung der Flotationskonzentrate erfolgte über Nutschen, welche mit einem Blaubandfilter (Porengröße  $< 2 \mu\text{m}$ ) bestückt waren.

Die Laugungen wurden im Labormaßstab in Bechergläsern und/oder Erlenmeyerkolben auf beheizbaren Magnetrührplatten durchgeführt. Hierzu wurden die Zinkkonzentrate unter Rühren der kalten Säure (1 mol/L sowie 2 mol/L) zugeführt. Nach vollständiger Zugabe wurde die jeweils gewünschte Temperatur der Laugung eingestellt und durch digitale Kontaktthermometer überprüft.

Generische Lösungen für die Untersuchungen mit den Ionenaustauscherharzen wurden auf Grundlage der Laugungslösungen hergestellt. Hierzu wurden Zinksulfat-Heptahydrat, Kupfersulfat-Pentahydrat, Eisen(II)sulfat-Heptahydrat sowie ICP-Standards für Gallium, Indium und Blei in den vorliegenden Verhältnissen mit deionisiertem Wasser versetzt.

Die Konditionierung der Ionenaustauscher erfolgte in einem ersten Schritt für 24 Stunden in deionisiertem Wasser unter gleichmäßiger Bewegung auf einem Schütteltisch. Anschließend wurden die Harze abfiltriert und weitere 24 Stunden mit Salzsäure (3 mol/L) in Kontakt gebracht. Es folgte erneut eine Filtration, so dass die Ionenaustauscher nun für die eigentlichen Untersuchungen einsatzfähig waren. Die konditionierten Austauscher wurden in die vorgelegte Lösung gegeben und auf den Schütteltisch eingespannt. Der pH-Wert der Lösung wurde vor der Zugabe der Harze entweder mit Schwefelsäure oder mit Natronlauge eingestellt. Nach Ablauf der Versuchszeit wurden die Ionenaustauscher über Filtration von der Lösung abgetrennt.

### **5.3 Analytik**

Die nachfolgende Beschreibung der Analytik gliedert sich in die chemische Analytik zur Bestimmung der Metallgehalte in Feststoff- und Flüssigproben sowie die mineralogische Analytik zur Identifizierung von Mineralphasen. Des Weiteren ist die Analysemethode zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung beschrieben.

#### **5.3.1 Chemische Analytik**

Die chemische Analyse der zu untersuchenden Metalle Kupfer, Eisen, Gallium, Indium, Blei und Zink erfolgte bei Feststoffproben mit einem offenen Königswasseraufschluss mit anschließender Messung mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES 5100 der Firma Agilent) und bei geringen Konzentrationen mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS iCAP Q der Firma Thermo Fisher Scientific). Flüssigproben können direkt oder nach entsprechender Verdünnung mit der ICP-OES bzw. ICP-MS analysiert werden.

#### **5.3.2 Mineralogische Analytik**

Zur mineralogischen Analytik zählen sowohl Untersuchungen der Erzproben mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie als auch des Mineral Liberation Analyzers.

##### *5.3.2.1 Röntgendiffraktometer*

Die Bestimmung der Hauptmineralphasen der untersuchten Erze erfolgte anhand der Kristallstruktur mit einem Röntgendiffraktometer des Typs Philips X'PERT 3020. Gemessen wurden die Proben mit einer Kupferröhre in einem Winkelbereich von  $5^\circ 2\theta$  bis  $80^\circ 2\theta$ , wobei die Schrittweite  $0,01^\circ 2\theta$  betrug. Die ermittelten Diffraktogramme wurden anschließend mit Referenzen einer Datenbank verglichen und die Phasen identifiziert. Die Bestimmungsgrenze liegt bei der Röntgendiffraktometeranalyse bei etwa 2 %.

##### *5.3.2.2 Mineral Liberation Analyzer (MLA)*

Ebenso wurden Untersuchungen, insbesondere für die Bestimmung des Wertstoffaufschlusses, mit einem MLA 650F Quanta FEG ESEM der Firma FEI in Kooperation mit der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe durchgeführt. Der Durchmesser des Elektronenstrahls liegt zwischen 1 nm und 6 nm und rastert den polierten Dünnschliff zeilenweise mit bis zu 3.000 Bildpunkten pro Zeile ab. Je nach Art der Elektronen stehen unterschiedliche Detektoren zur Verfügung, die Bilder mit hoher Auflösung generieren können. Mit spezieller Software konnte eine quantitative Auswertung der Rückstreuungselektronenbilder in Verbindung mit EDX-Spektren (Energiedispersive Röntgenspektroskopie) erstellt werden.

### 5.3.3 Partikelmesstechnik

Die Ermittlung der Partikelgrößenverteilungen im Fein- bis Feinstkorn mit maximalen Korngrößen von etwa 300 µm erfolgte mit einem Laserbeugungsspektrometer des Typs Helos/R der Firma Sympatec. Die Analyse beruht auf der Interaktion des Laserlichts mit den in der Messzone befindlichen Partikeln, da es je nach Partikelgröße unterschiedlich gebeugt wird. Dieses Beugungsspektrum wird von einem Photodetektor aufgenommen, der die Intensität des Lichts in elektrische Signale umwandelt, welche wiederum mit speziellen Programmen zu Partikelgrößenverteilungen umgewandelt werden.

### 5.4 Charakterisierung der eingesetzten Flotationsreagenzien

In diesem Kapitel werden die unterschiedlich eingesetzten Flotationsreagenzien vorgestellt. Dazu zählen in erster Linie Sammler, aber auch Schäumer und Regler. In folgender Tabelle 5 sind der Handelsname, die jeweilige Hauptkomponente der Chemikalien sowie die in der Flotation angestrebten Zielelemente aufgeführt.

Tabelle 5: Hauptkomponenten und sulfidisch gebundene Zielelemente der eingesetzten Flotationsreagenzien [70] [71]

Reagenz	Hauptkomponente	Zielelemente			
		Cu	Pb	Zn	EM
Sammler					
Hostaflot LET	Natrium-Diethyldithiophosphat	●		●	
Hostaflot LIB	Aliphatisches Dithiophosphat	●		●	
Hostaflot LIP	Aliphatisches Dithiophosphat	●		●	
Hostaflot M 91	Mercaptobenzothiazol	●	●	●	●
Sodium Aerofloat Promoter	Natrium-Dithiophosphat	●		●	●
Aerofloat 211 Promoter	Dithiophosphat	●		●	
Aero 3477 Promoter	Natrium-Dialkyldithiophosphat	●	●	●	●
Aerophine 3418 A Promoter	Dithiophosphinat	●	●	●	●
Kaliumamylxanthat	Natrium-Alkyldithiophosphat	●		●	
Kaliumethylxanthat	Kalium-O-Ethyldithiophosphat	●	●	●	
Kaliumbutylxanthat	Kalium-O-Butyldithiophosphat	●		●	
Kaliumpropylxanthat	Kalium-O-Propyldithiophosphat	●	●	●	
Kaliumisopropylxanthat	Kalium-O-Isopropyldithiophosphat	●		●	
Schäumer					
Flotanol C7	Polyalkylenglycol	●	●	●	●
Aerofroth 65 f	Propylenglycolether	●	●	●	●
Drücker/Beleber					
Zinksulfat				●	
Kupfersulfat				●	

Die eingesetzten Sammler bestehen zumeist aus unterschiedlichen Dithiophosphaten, welche bevorzugt für die Gewinnung von Kupfer und Zink, zum Teil jedoch auch für Blei und/oder Edelmetalle (EM) eingesetzt werden. Jeweils eine Chemikalie arbeitet mit Mercaptobenzothiazol (Hostaflot M 91) und Phosphinat (Aerophine 3418 A Promoter). Als Schäumer kamen ein Polyalkylenglycol (Flotanol C7) und ein Propylenglycolether (Aerofroth 65) zum Einsatz, welche für alle vier der genannten Zielelemente geeignet sind [70] [71]. Als klassischer Zinkdrücker und -beleber fand in den nachfolgenden Untersuchungen Zink- bzw. Kupfersulfat Anwendung.

## 5.5 Charakterisierung der eingesetzten Ionenaustauscherharze

In diesem Kapitel werden die untersuchten Ionenaustauscherharze näher charakterisiert. Insbesondere in Bezug auf ihre Struktur, ihre funktionellen Gruppen sowie weitere relevante physikalische und chemische Eigenschaften wie u.a. die Kapazität der Harze, die Größe der jeweiligen Ionenaustauscherharz-Partikel sowie die optimalen Arbeitsbereiche für pH-Wert und Temperatur. Die Auswahl der Ionenaustauscher erfolgte nach Rücksprache mit den Herstellern und deren Empfehlungen für die vorliegende Anwendung.

### 5.5.1 Lewatit® MonoPlus TP 207

Lewatit® MonoPlus TP 207 zählt zu den schwachsauren Kationenaustauschern, weist eine makroporöse Struktur aus vernetztem Polystyrol auf und besitzt chelatisierende Iminodiessigsäuregruppen, mit der Formel  $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ . Das Ionenaustauscherharz bindet selektiv Schwermetall-Kationen aus schwachsauren bis schwachbasischen Lösungen. Weitere Eigenschaften des Austauschers sind nachfolgender Tabelle 6 zu entnehmen [72].

Tabelle 6: Produkteigenschaften Lewatit® MonoPlus TP 207 [72]

Produktdaten	Einheit	Wert
<i>Totale Kapazität</i>	[eq/L]	> 2,0
<i>Mittlerer Korndurchmesser</i>	[mm]	0,61 (± 0,05)
<i>Schüttdichte</i>	[g/L]	720 (± 5 %)
<i>Wassergehalt</i>	[Gew. %]	55 - 60
<i>pH-Arbeitsbereich</i>	--	1,5 - 9
<i>Max. Arbeitstemperatur</i>	[°C]	80

Die totale Kapazität des Ionenaustauschers wird vom Hersteller mit mindestens 2,0 eq/L (Äquivalentkonzentration pro Liter Harz) angegeben. Der mittlere Durchmesser der Austauscherkugeln liegt bei 0,61 mm bei einer Schüttdichte von 720 g/L. Der Wassergehalt des Ionenaustauschers beträgt zwischen 55 % und 60 %. Die optimalen Arbeitsbe-

dingungen liegen bei einem pH-Wert von 1,5 - 9 und einer maximalen Temperatur von 80 °C [72].

### 5.5.2 Puromet™ MTS 9570

Puromet™ MTS 9570 (ehemals Purolite® S957) ist ein starksaurer Kationentauscher mit makroporöser Struktur. Die funktionellen Gruppen bestehen aus Sulfon- und Phosphonsäure-Gruppen. Zum Einsatz kommt dieser Ionenaustauscher laut Hersteller bei der Eisenentfernung in stark sauren Lösungen wie der Kupferelektrolyse, aber auch bei der Aufbereitung von Nickel, Kobalt oder Zink [73]. Die wesentlichen Eigenschaften des Puromet™ MTS 9570 sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Produkteigenschaften Puromet™ MTS 9570 [73] (k. A.: keine Angaben)

Produktdaten	Einheit	Wert
<i>Totale Kapazität (gebundenes Fe)</i>	[g/L]	18
<i>Korndurchmesser</i>	[mm]	0,43 - 1,2
<i>Schüttdichte</i>	[g/L]	k. A.
<i>Wassergehalt</i>	[Gew. %]	55 - 70
<i>pH-Arbeitsbereich</i>	--	k. A.
<i>Max. Arbeitstemperatur</i>	[°C]	k. A.

Die totale Kapazität, bezogen auf gebundenes Eisen, liegt bei 18 g/L. Der Ionenaustauscher weist Kugeln in Größen zwischen 0,425 mm und 1,2 mm auf. Der Wassergehalt kann zwischen 55 % und 70 % variieren. Über die Schüttdichte, den pH-Arbeitsbereich sowie die maximale Arbeitstemperatur werden keine Angaben gemacht [73].

### 5.5.3 Amberlite™ IRC 748

Der Ionenaustauscher Amberlite™ IRC 748 besteht aus einem makroporösen Polystyrolgerüst, welches mit Divinylbenzen vernetzt ist. Er zeigt eine hohe Selektivität für Schwermetall-Kationen, insbesondere gegenüber Alkalimetallionen. Als funktionelle Gruppe wird Iminodiessigsäure eingesetzt [74]. Weitere Produkteigenschaften sind Tabelle 8 zu entnehmen.

Tabelle 8: Produkteigenschaften Amberlite™ IRC 748 [74]

Produktdaten	Einheit	Wert
<i>Totale Kapazität</i>	[eq/L]	≥ 1,35
<i>Korndurchmesser</i>	[mm]	0,5 - 0,65
<i>Schüttdichte</i>	[g/L]	750
<i>Wassergehalt</i>	[Gew. %]	50 - 65
<i>pH-Arbeitsbereich</i>	--	1,5 - 14
<i>Max. Arbeitstemperatur</i>	[°C]	90

Laut Hersteller liegt die totale Kapazität des Ionenaustauschers bei mindestens 1,35 eq/L, der Korndurchmesser der Harzkugeln zwischen 0,5 mm und 0,65 mm. Der Wassergehalt nach dem Quellvorgang beträgt zwischen 50 % und 65 %. Nach der Konditionierung kann das Volumen des Austauschers um bis zu 30 Vol. % zunehmen. Der optimale Arbeitsbereich des Ionenaustauscherharzes liegt bei einem pH-Wert zwischen 1,5 und 14, während die Temperatur 90 °C nicht überschreiten sollte [74].

#### 5.5.4 Puromet™ MTS 9850

Puromet™ MTS 9850 ist ein makroporöser Ionenaustauscher auf Polyacrylbasis, das mit Divinylbenzen vernetzt vorliegt. Die funktionellen Gruppen werden aus Polyaminen gebildet. Der Austauscher ist vorwiegend für die Gewinnung von Kupfer und Edelmetallen aus Lösungen sowie für die industrielle Abwasserreinigung konzipiert [75]. Die wesentlichen Charakteristika des Puromet™ MTS 9850 sind nachfolgender Tabelle 9 zu entnehmen.

Tabelle 9: Produkteigenschaften Puromet™ MTS 9850 [75]

<i>Produktdaten</i>	<i>Einheit</i>	<i>Wert</i>
<i>Totale Kapazität (gebundenes Cu)</i>	[eq/L]	2,3
<i>Korndurchmesser</i>	[mm]	0,3 - 1,2
<i>Schüttdichte</i>	[g/L]	670 - 710
<i>Wassergehalt</i>	[Gew. %]	52 - 57
<i>pH-Arbeitsbereich</i>	--	k. A.
<i>Max. Arbeitstemperatur</i>	[°C]	40

Die totale Kapazität des Ionenaustauschers wird, bezogen auf Kupfer, mit einem Wert von 2,3 eq/L angegeben. Der Korngrößenbereich, in dem die Austauscherkugeln vorliegen, wird zwischen 0,3 mm und 1,2 mm bei einer Schüttdichte von 670 g/L - 710 g/L angegeben. Der Wassergehalt kann zwischen 52 % und 57 % schwanken. Über ein pH-Wert-Optimum wird keine Auskunft gegeben, die maximale Arbeitstemperatur liegt bei 40 °C [75].

#### 5.5.5 Resinex™ CH-28

Der Ionenaustauscher Resinex™ CH-28 ist ein makroporöses Harz, welches ein Grundgerüst aus Polystyrol bildet und mit Divinylbenzen vernetzt ist. Als funktionelle Gruppen fungieren Bispicolylamine. Laut Hersteller findet das Harz hauptsächlich Anwendung in der Extraktion und Entfernung von Kobalt, Nickel, Kupfer sowie Eisen und Zink aus stark sauren Lösungen [76]. Weitere Eigenschaften des Harzes können Tabelle 10 entnommen werden.



Tabelle 10: Produkteigenschaften Resinex™ CH-28 [76]

Produktdaten	Einheit	Wert
<i>Totale Kapazität (gebundenes Ni)</i>	[eq/L min]	25
<i>Korndurchmesser</i>	[mm]	0,42 - 1,00
<i>Schüttdichte</i>	[g/L]	720 - 770
<i>Wassergehalt</i>	[Gew. %]	40 - 60
<i>pH-Arbeitsbereich</i>	--	0 - 3
<i>Max. Arbeitstemperatur</i>	[°C]	k. A.

Das Ionenaustauscherharz des Resinex™ CH-28 hat eine totale Kapazität für Nickel von 25 eq/L min. Die makroporösen Kugeln weisen eine Korngröße zwischen 0,42 mm und 1,0 mm auf. Die Schüttdichte liegt bei einem Wert zwischen 720 g/L und 770 g/L. Der Wassergehalt wird vom Hersteller mit 40 % bis 60 % beziffert. Der optimale pH-Bereich liegt im Säuren bei 0 bis 3. Über die maximale Arbeitstemperatur werden keine Aussagen getroffen [76].

#### 5.5.6 Resinex™ CH-23

Bei Resinex™ CH-23 handelt es sich um ein schwachsaures, makroporöses Kationenaustauscherharz, welches ein Grundgerüst aus Polystyrol aufweist und mit Divinylbenzen vernetzt vorliegt. Chelatisierende Iminodiessigsäuren dienen als funktionelle Gruppen [77] [78]. In Tabelle 11 sind die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Harzes aufgelistet.

Tabelle 11: Produkteigenschaften Resinex™ CH-23 Gruppen [77] [78]

Produktdaten	Einheit	Wert
<i>Totale Kapazität</i>	[eq/L min]	0,6
<i>Korndurchmesser</i>	[mm]	0,42 - 1,25
<i>Schüttdichte</i>	[g/L]	750
<i>Wassergehalt</i>	[Gew. %]	50 - 60
<i>pH-Arbeitsbereich</i>	--	0 - 14
<i>Max. Arbeitstemperatur</i>	[°C]	90

Die Kapazität des Ionenaustauschers wird, bezogen auf gebundenes Kupfer, mit einem Wert von 0,6 eq/L min angegeben. Die Korngröße der Harzpartikel liegt zwischen 0,42 mm und 1,25 mm. Die Schüttdichte beträgt 750 g/L, der Wassergehalt liegt zwischen 50 % und 60 %. Der pH-Arbeitsbereich wird mit 0 bis 14 angegeben, wobei die Selektivität stark vom pH-Wert abhängig ist [77] [78], wie folgende Abbildung 24 zeigt.

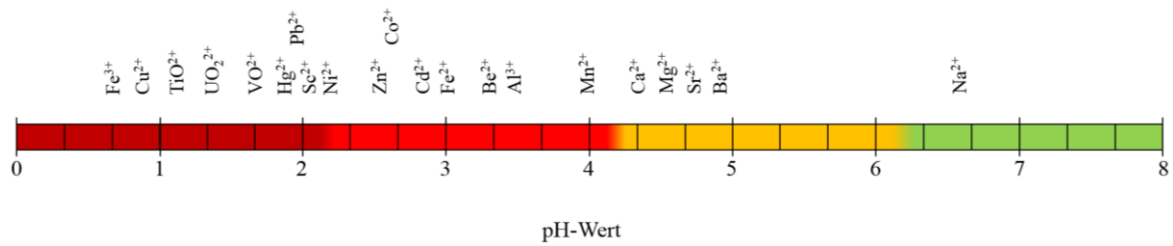


Abbildung 24: Selektivität des Resinex™ CH-23 in Abhängigkeit des pH-Wertes, nach [77]

Bei einem pH-Wert von 1 werden bevorzugt Kupfer und dreiwertiges Eisen von dem Austauscher Resinex™ CH-23 gebunden. Bei einem pH-Wert von 2 steigt die Anzahl der Elemente/Verbindungen auf insgesamt sieben, unter ihnen auch oxidische Verbindungen wie Titan(II)- oder Vanadium(II)oxid sowie Blei. Wird der pH-Wert der Metalllösung auf 3 angehoben, so adsorbieren sechs weitere Schwermetalle, unter ihnen Zink, Cobalt oder zweiwertiges Eisen. Oberhalb eines pH-Werts von 3 binden bevorzugt Leichtmetalle wie u.a. Aluminium, Calcium, Magnesium [77].

## **6 Ergebnisdarstellung der Untersuchungen zur Aufbereitung zweier HT-Metall-führender Blei-Zink-Erze**

Zu Beginn werden die einzelnen Aufbereitungsuntersuchungen der Großproben aus dem Ernst-August-Stollen beschrieben sowie deren Ergebnisse dargestellt und interpretiert. Eine wichtige Grundlage für die Auslegung der Aufbereitung sind sowohl die chemische als auch die mineralogische Zusammensetzung der Proben beider Probenahmeorte (Querschlag 500 West und Querschlag 700 West). Die nachfolgenden Untersuchungen zur Aufbereitung, zu denen die Zerkleinerung, die chemisch-physikalische Anreicherung der Wertminerale mittels Flotation sowie die hydrometallurgischen Verfahrensschritte der Laugung und des Ionenaustauschs zählen, werden ausführlich für die Großprobe 500 West ausgeführt. Da die Herangehensweisen und Durchführungen der Versuche für das Blei-Zink-Erz des Querschlags 700 West analog zu jenen des Querschlags 500 West sind, werden am Ende eines jeden Verfahrenskapitels die erfolgreichsten Ergebnisse für 700 West in Kürze vorgestellt. Des Weiteren werden Untersuchungen, welche die Bestimmung des Bond-Index und eine alternative Anreicherung der Wertminerale über physikalische Verfahren beinhalten, ebenfalls für die Großprobe 500 West dargelegt. Abschließend wird eine alternative Verfahrensrouten mittels Dichtentrennung am Beispiel des Pb-Zn-Erzes aus Querschlag 500 West dargestellt.

### **6.1 Mineralogisch-chemische Charakterisierung der Sulfiderze**

Dieses Kapitel ist der mineralogischen und nass-chemischen Charakterisierung der Blei-Zink-Erze des Ernst-August-Stollens gewidmet. Die Bestimmung von mineralogischen und chemischen Eigenschaften ist ein elementarer Bewertungsschritt, welcher der Aufbereitung des zu untersuchenden Erzes vorangeht.

#### **6.1.1 Makroskopische Bestimmung der Paragenese und des Verwachsungsgrades an ausgewählten Handstücken**

Makroskopische (und mikroskopische) Aufnahmen werden in erster Linie für die Bestimmung von Verwachsungsgraden der Hauptmineralphasen genutzt sowie für den Nachweis von Mineralen, welche aufgrund zu geringer Konzentrationen nicht mittels RDA bestimmt werden können, für die Aufbereitung bzw. den wirtschaftlichen Nutzen eines Erzes aber von Bedeutung sein könnten. In Abbildung 25 und Abbildung 26 sind für eine erste optische Beurteilung Schnitte ausgesuchter Handstücke beider Großproben dargestellt.



Abbildung 25: Schnitt eines Handstücks des Pb-Zn-Erzes, Ernst-August-Stollen, Querschlag 500 West (schwarze Markierung: Bleiglanz, großflächige bräunliche Färbung: Zinkblende)

In Abbildung 25 ist das Wertmineral der Zinkblende mit seiner bräunlichen Farbe sehr deutlich zu erkennen. Sie dominiert das Handstück im oberen Bereich und ist nur in einigen Bereichen durch die Gangart (weiß und grau) durchbrochen. In den schwarz markierten Bereichen findet sich silbrig-glänzender Bleiglanz, welcher sowohl mit der Zinkblende als auch mit der Gangart verwachsen vorliegt.

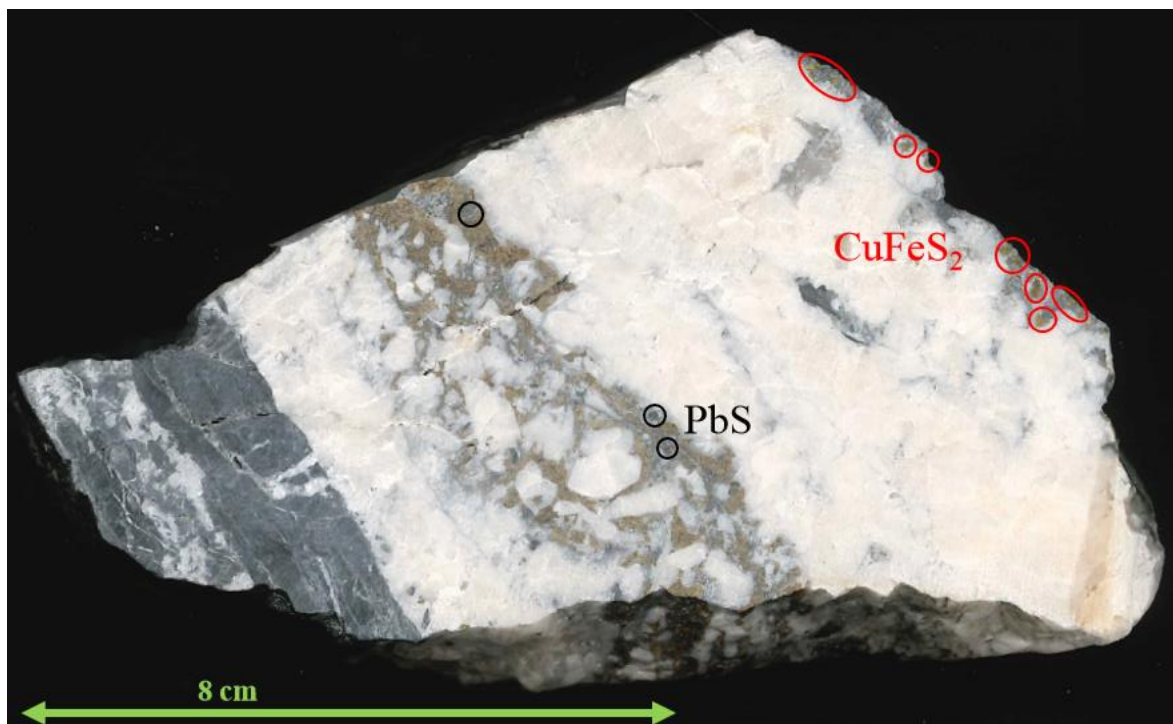


Abbildung 26: Schnitt eines Handstücks des Pb-Zn-Erzes, Ernst-August-Stollen, Querschlag 700 West (schwarze Markierung: Bleiglanz; rote Markierung: Kupferkies, bräunliche Färbung: Zinkblende)

Wie in Abbildung 26 zu sehen, ist das vorliegende Handstück vorwiegend durch Gangart dominiert und nur im mittleren Bereich von der typisch braunen Zinkblende durchzogen. An dieser Stelle sind die bereits in Kapitel 3.2 beschriebenen Strukturen der Brekzien gut in einem kleineren Maßstab zu erkennen. Ebenfalls im Bereich der Zinkblende finden sich feine Anreicherungen von Bleiglanz (schwarze Markierung). Am rechten Ende des Handstückes befinden sich kleine Einschlüsse von Kupferkies (rote Markierung) in der Gangart.

### 6.1.2 Röntgendiffraktometeranalyse

Weitere mineralogische Untersuchungen werden mittels Röntgendiffraktometer-Analysen (RDA) durchgeführt, um über Strukturanalysen und die Kristallinität die Hauptmineralphasen des Blei-Zink-Erzes aus Lautenthal zu bestimmen. Zu beachten ist bei dieser Analysenmethode, dass Minerale mit Konzentrationen unter 2 % mit der RDA nicht erfasst werden. Die Aufnahme mittels Röntgendiffraktometer für die Großprobe 500 West ist in Abbildung 27 dargestellt.

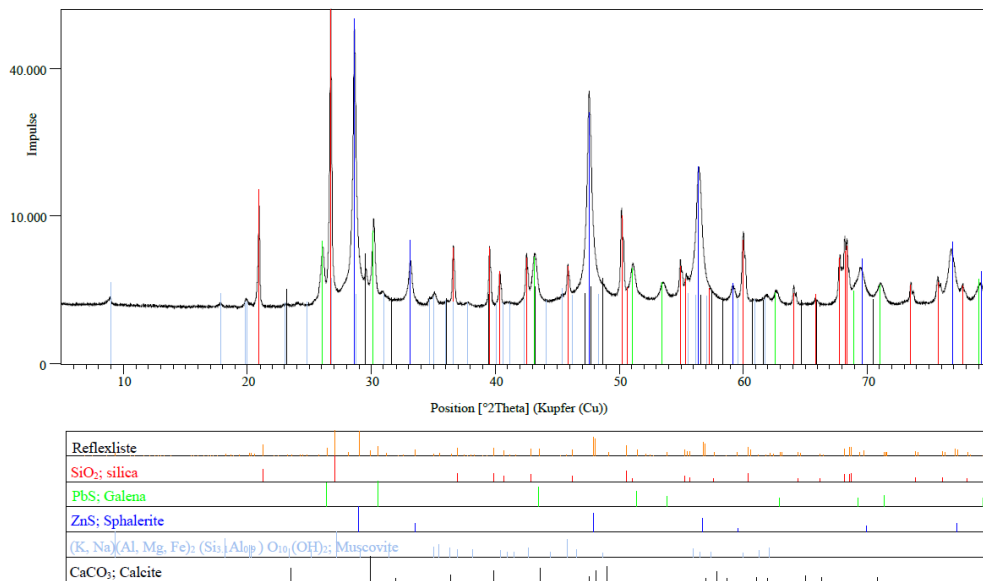


Abbildung 27: RDA-Aufnahme mit Reflexliste des Blei-Zink-Erzes, Ernst-August-Stollen, Querschlag 500 West

Wie die Reflexliste der Abbildung 27 zeigt, können die in der Literatur angegebenen Hauptwertstoffminerale Zinkblende (dunkelblau) und Bleiglanz (grün) eindeutig nachgewiesen werden. Die Zinkblende weist ihre charakteristischen stark ausgeprägten Peaks bei etwa 21 °2θ und 27 °2θ auf, Bleiglanz bei 26 °2θ und 30 °2θ. Ebenfalls in der Literatur als Wertmineral angeführt ist Kupferkies, der auf Grund der geringen Konzentration jedoch mit der Röntgendiffraktometrie nicht nachgewiesen werden kann. Die Gangarten stimmen ebenfalls mit der Literatur überein. Im Besonderen sind dies Quarz (rot), Kalkspat (schwarz) und Muskovit (hellblau).

Die Aufnahme der Röntgendiffraktometrie für die Großprobe des Querschlags 700 West ist in folgender Abbildung 28 zu sehen.

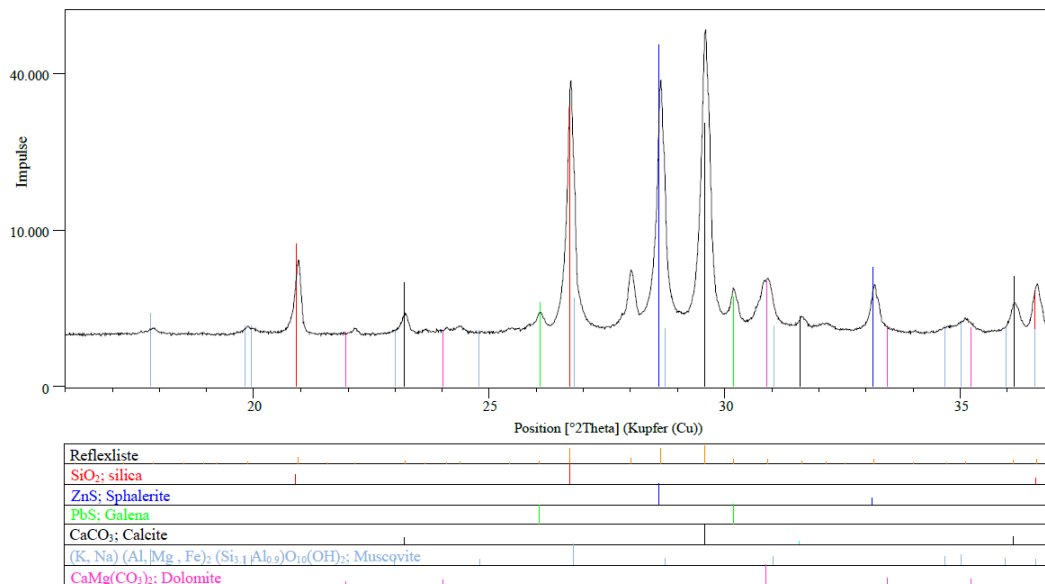


Abbildung 28: RDA-Aufnahme mit Reflexliste des Blei-Zink-Erzes, Ernst-August-Stollen, Querschlag 700 West

Auch für das Erz aus Querschlag 700 West können die Hauptminerale Zinkblende (blau) und Bleiglanz (grün) analysiert werden. Die Hauptpeaks der Zinkblende liegen bei etwa 28,6 2°θ und 33,2 2°θ, jene des Bleiglanzes bei 26 2°θ und 30,2 2°θ. Die Gangart der Großprobe aus dem Querschlag 700 West setzt sich in der Mehrheit aus Quarz (rot), Calcit (schwarz) sowie Muskovit (hellblau) und Dolomit (pink) zusammen.

### 6.1.3 Chemische Analyse

Für die chemische Analyse werden repräsentative Proben durch Königswasseraufschluss und anschließender Elementanalyse mittels ICP-OES durchgeführt. Dabei werden ausschließlich die für die nachfolgenden Untersuchungen relevanten Elemente betrachtet. Die Konzentrationen der wichtigsten Elemente sind für 500 West in Tabelle 12 aufgeführt. Für den Querschlag 500 West sind dies Kupfer, Eisen, Gallium, Blei sowie Zink. Indium wird hier nicht analysiert, da es nur im Querschlag 700 West nachgewiesen werden kann.

Tabelle 12: Chemische Zusammensetzung des Blei-Zink-Erzes bzgl. der Haupt- und Zielmetalle, Ernst-August-Stollen, Querschlag 500 West

Cu	Fe	Ga	Pb	Zn
[ppm]	[%]	[ppm]	[%]	[%]
309	0,97	41	3,30	24,62

Wie bereits aus den Voruntersuchungen mittels RDA und Mikroskopie festgestellt werden konnte, beinhaltet das Erz hohe Anteile an Zinkblende und Bleiglanz, was sich in der Konzentration von 24,62 % Zink bzw. 3,30 % Blei der chemischen Analyse widerspiegelt.

Das mit 0,97 % analysierte Eisen stammt zu hoher Wahrscheinlichkeit aus der Zinkblende, welche Eisen in unterschiedlichen Konzentrationen als Substituent beinhalten kann. Eine andere Eisenquelle ist mit relativ hoher Wahrscheinlichkeit auszuschließen, da in der Lautenthaler Lagerstätte kein Pyrit o.ä. vorliegt. Die geringe Konzentration von 309 ppm Kupfer weist auf nur vereinzelte Einschlüsse von Kupferkies hin, welche in der RDA und unter dem Mikroskop nicht bzw. nur bedingt nachzuweisen sind. Das Zielmetall Gallium ist mit 41 ppm und einem Anreicherungsfaktor von etwa 3 gegenüber der Konzentration in der Erdkruste in dem vorliegenden Blei-Zink-Erz vorhanden, was im Bereich der gewinnungswürdigen Konzentrationen im Bauxit liegt [18].

Identische chemische Analysen werden für 700 West durchgeführt, welche in nachfolgender Tabelle 13 aufgeführt sind.

*Tabelle 13: Chemische Zusammensetzung des Pb-Zn-Erzes bzgl. der Haupt- und Zielmetalle, Ernst-August-Stollen, Querschlag 700 West*

<i>Cu</i>	<i>Fe</i>	<i>Ga</i>	<i>In</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>
<i>[ppm]</i>	<i>[%]</i>	<i>[ppm]</i>	<i>[ppm]</i>	<i>[%]</i>	<i>[%]</i>
516	1,03	65	82	0,75	18,81

Wie aus Tabelle 13 hervorgeht, können die in der RDA detektierten Minerale der Zinkblende und des Bleiglanzes auch in den Konzentrationen von 0,75 % für Blei und 18,81 % für Zink bestätigt werden. Auch im Querschlag 700 West liegen keine Eisenführenden Minerale vor, so dass davon auszugehen ist, dass die Konzentration von 1,03 % Eisen aus Substitutionen in der Zinkblende stammen. Die geringen Konzentrationen an Kupfer (516 ppm) sind auch hier auf Kupferkies zurückzuführen, was aus den vorangegangenen makroskopischen Aufnahmen hervorgeht. Die Sondermetalle Gallium und Indium weisen Konzentrationen von 65 ppm respektive 82 ppm auf, was in beiden Fällen gewinnungswürdigen Anreicherungen entspricht.

## **6.2 Zerkleinerung**

Die Erzprobe, welche aufgrund der Sprengung Ausgangskorngrößen von Handstücken bis hin zu mm-großen Partikeln aufweist, wird im ersten Schritt der Aufbereitung einer vierstufigen Zerkleinerung unterzogen, um eine geeignete Korngrößenverteilung für die anschließende Flotation zu generieren. Die Zerkleinerung beinhaltet eine Grobzerkleinerung im Laborbackenbrecher, eine zweistufige Mittelzerkleinerung sowie eine Feinzerkleinerung in der Trommelmühle. Zur Beurteilung des Zerkleinerungserfolgs werden die Ergebnisse in Form von Siebkennlinien dargestellt.



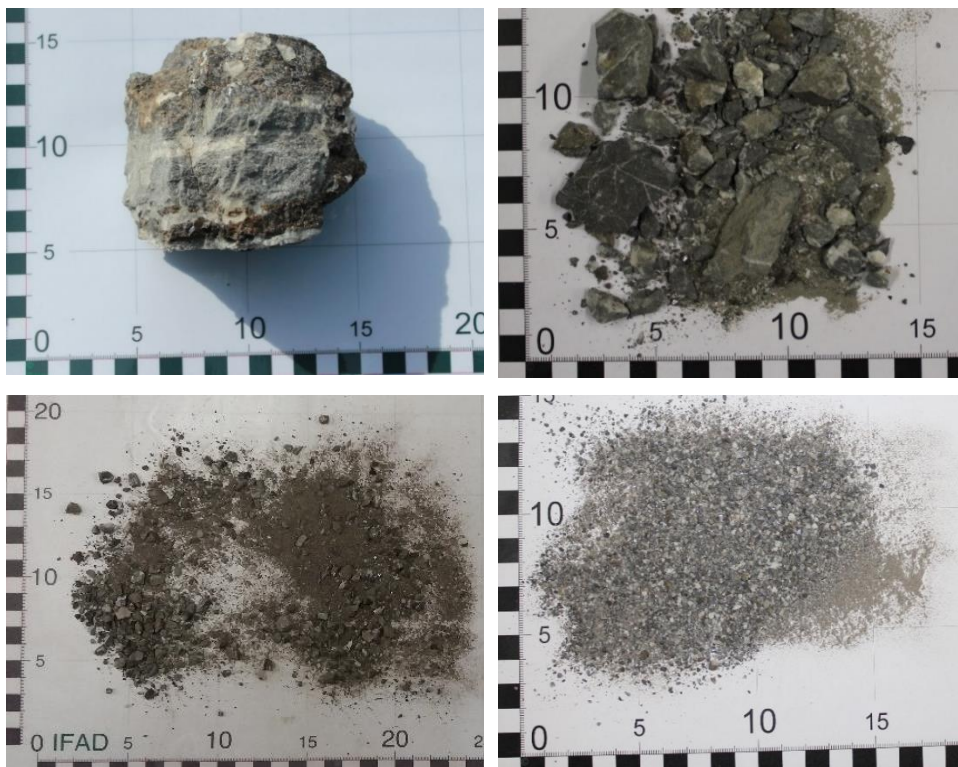
### 6.2.1 Grob- & Mittelzerkleinerung

Für die Grob- und Mittelzerkleinerung kommen sowohl zwei Backenbrecher mit unterschiedlicher Spaltweite als auch eine Walzenmühle zum Einsatz. In Tabelle 14 sind die wichtigsten Parameter der Grob- und Mittelzerkleinerung aufgeführt.

*Tabelle 14: Parameter der Grob- und Mittelzerkleinerung der Großproben 500 W und 700 W*

<b>Parameter</b>	<b>Einheit</b>	<b>Einstellung</b>
<i>Maulöffnung des großen Backenbrechers</i>	[cm]	10,0
<i>Spaltöffnung des großen Backenbrechers</i>	[cm]	5,0
<i>Spaltöffnung des kleinen Backenbrechers</i>	[mm]	4,0
<i>Spaltöffnung der Walzenmühle</i>	[mm]	1,0
<i>Umfangsgeschwindigkeit der Walzenmühle</i>	[m s <sup>-1</sup> ]	1,3

Wie bereits erwähnt, wird das Blei-Zink-Erz in einem ersten Schritt mittels Laborbackenbrecher bei einer Maulöffnung von etwa 0,1 m vorzerkleinert, um anschließend die Korngröße im kleinen Laborbackenbrecher bei einer Spaltweite von 4 mm weiter zu reduzieren. Den Abschluss der Mittelzerkleinerung stellt die Aufgabe auf die Walzenmühle bei einer Spaltweite von 1 mm dar. Die Produktkorngrößen der jeweiligen Zerkleinerungsstufen sind für eine optische Einschätzung in Abbildung 29 dargestellt.



*Abbildung 29: Handstück des Blei-Zink-Erzes aus Lautenthal, Querschlag Ernst-August-Stollen 500 W (oben links); Erz nach dem großen Laborbackenbrecher (oben rechts), Erz nach dem kleinen Laborbackenbrecher (unten links), Erz nach der Walzenmühle (unten rechts)*



Um den Zerkleinerungserfolg beurteilen zu können, werden die Korngrößenverteilungen (KGV) nach der Zerkleinerung des kleinen Laborbackenbrechers und der Walzenmühle in Abbildung 30 dargestellt.

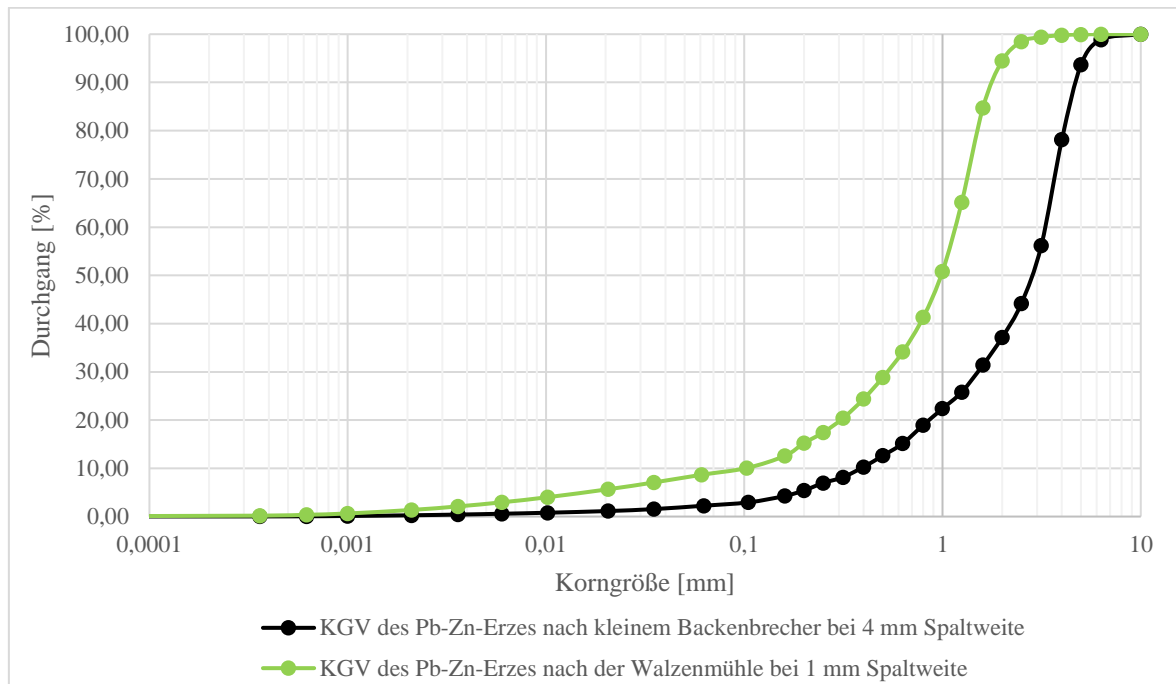


Abbildung 30: Korngrößenverteilungen (KGV) des Pb-Zn-Erzes 500 W nach kleinem Laborbackenbrecher (4 mm Spalt) und Walzenmühle (1 mm Spalt, Umfangsgeschwindigkeit:  $1,28 \text{ m s}^{-1}$ )

Abbildung 30 ist zu entnehmen, dass eine deutlich erkennbare Zerkleinerung, besonders in den Bereichen zwischen 0,01 mm und 5 mm, durch den Einsatz der Walzenmühle erreicht wird. Diese Aussage lässt sich bereits durch die Verschiebung der Durchgangskurve nach links, in den feineren Korngrößenbereich, tätigen. Bestätigen lässt sie sich u. a. mit Hilfe des charakteristischen  $x_{80}$ -Werts, welcher jene Korngröße beschreibt, bei der 80 % des Aufgabeguts kleiner sind als jene Korngröße. Wird der  $x_{80}$ -Wert des Erzes nach dem kleinen Laborbackenbrecher bestimmt, so liegt dieser bei etwa 4 mm, der des Erzes nach der Walzenmühle bei 1,4 mm. Das vorzerkleinerte Erz nach der Walzenmühle dient weiteren Untersuchungen als Grundlage. So wird damit der Arbeitsindex nach Bond bestimmt, eine Siebmetallanalyse durchgeführt sowie das Zerkleinerungsverhalten in der Feinzerkleinerung für die nachfolgende flotative Aufbereitung untersucht.

### 6.2.2 Feinzerkleinerung

Die Feinzerkleinerung dient in erster Linie der Vorbereitung für die Flotation. Das, wie in Kapitel 6.2.1 beschriebene, vorzerkleinerte Pb-Zn-Erz muss durch eine geeignete weiterführende Zerkleinerung in eine für die Flotation adäquate Korngrößenverteilung überführt werden. Als grober Richtwert kann angenommen werden, dass möglichst 100 % des Erzes unter einem Korndurchmesser von 100  $\mu\text{m}$  vorliegen sollte, damit der Aufschluss und das

Austragen der Partikel in den Flotationsschaum gewährleistet sind. Des Weiteren sollten die Feinstkornanteile  $< 5 \mu\text{m}$  nicht zu hohe Werte annehmen, da diese zu den in Kapitel 4.4.2.3 beschriebenen Beeinträchtigungen während der Flotation führen können. Für die Feinzerkleinerung wird eine Stabmühle im Labormaßstab eingesetzt. Die Wahl einer Stabmühle ist auf das engere Kornband zurückzuführen, welches mit Stabmühlen erzeugt werden kann, nicht bzw. nur aber mit Kugelmühlen. Die wichtigsten Parameter sind in folgender Tabelle 15 aufgeführt.

*Tabelle 15: Darstellung der Parameter zur trockenen Feinmahlung*

<b><i>Parameter</i></b>	<b><i>Einheit</i></b>	<b><i>Einstellungen</i></b>
<i>Volumen der Trommel</i>	[cm <sup>3</sup> ]	4.184
<i>Mahlkörperfüllungsgrad</i>	[%]	30
<i>Stabdurchmesser</i>	[cm]	2,4
<i>Materialfüllungsgrad</i>	[%]	4,1
<i>Kritische Drehzahl</i>	[min <sup>-1</sup> ]	105
<i>Absolute Drehzahl</i>	[min <sup>-1</sup> ]	82
<i>Mahldauer</i>	[min]	variabel

Wie aus Tabelle 15 hervorgeht, besitzt die Trommel der verwendeten Stabmühle ein Volumen von 4.184 cm<sup>3</sup>, die eingesetzten Stäbe nehmen einen Mahlkörperfüllungsgrad von 30 % ein. Für die trockene Stabmahlung ergibt sich ein Materialfüllungsgrad von 4,1 %. Die absolute Drehzahl von 82 U/min liegt mit 0,78 von  $n_c$  im Bereich des angestrebten Verhältnisses von 0,6 - 0,8 (vgl. Kapitel 4.1.3).

#### *6.2.2.1 Ergebnisse der Zerkleinerung des Blei-Zink-Erzes Querschlag 500 West*

Der Zerkleinerungserfolg der trockenen Stabmahlung ist anhand der Korngrößenverteilungen aus Abbildung 31 zu bestimmen. Zur besseren Darstellung des Zerkleinerungserfolges ist das Ausgangsmaterial („nach Walzenmühle“) ebenfalls aufgetragen.

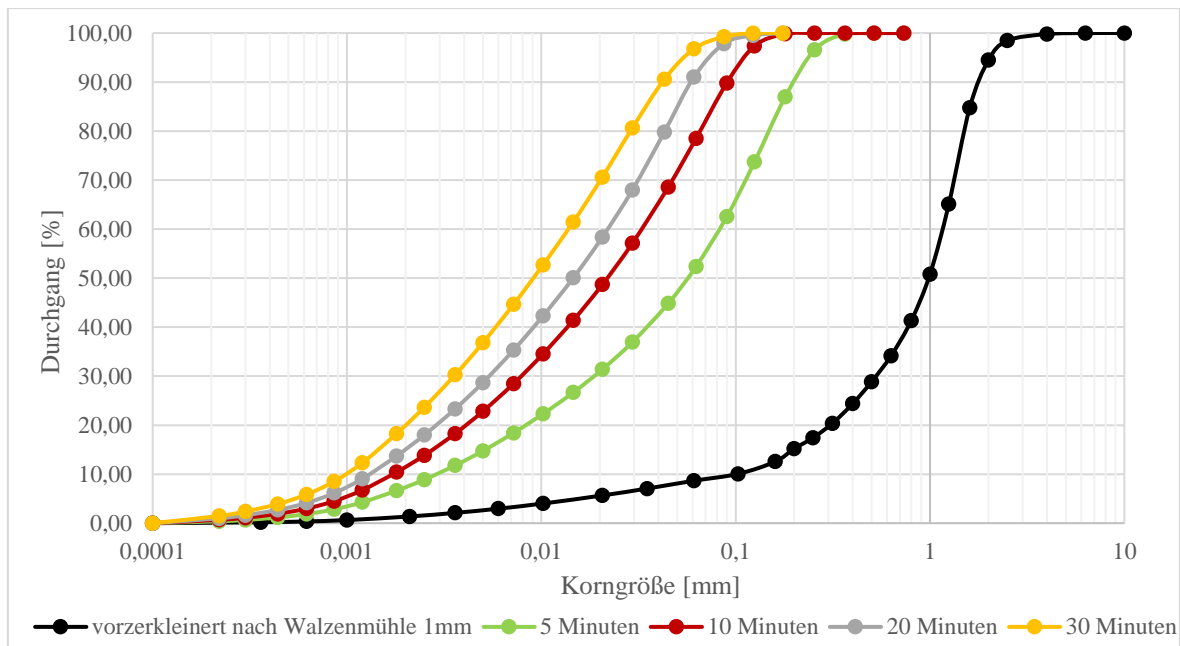


Abbildung 31: Korngrößenverteilungen des Blei-Zink-Erzes aus Lautenthal 500 W nach der trockenen Feinzerkleinerung in der Stabmühle (Mahlkörperfüllungsgrad: 30 %; Materialfüllungsgrad: 4,1 %, relative Drehzahl: 0,78 von  $n_c$ )

Wie aus Abbildung 31 hervorgeht, kann eine deutliche Zerkleinerung mittels trockener Stabmahlung erzielt werden. Wichtige Parameter bei der Auswahl der Mahldauer sind einerseits die maximale Korngröße, welche im optimalen Falle unter  $100\text{ }\mu\text{m}$ , nicht aber über  $200\text{ }\mu\text{m}$  liegen sollte und andererseits die Feinanteile  $< 10\text{ }\mu\text{m}$ .

Wie zu erwarten, erzielt die 5-minütige Zerkleinerung den geringsten und die 30-minütige Zerkleinerung den größten Zerkleinerungserfolg. Für den Einsatz in der Flotation weist das Material nach 5-minütiger Mahlung den geringsten Anteil an Feinstkorn auf, die maximale Korngröße ist jedoch mit knapp  $400\text{ }\mu\text{m}$  eindeutig zu grob. Wird das Erz 10 Minuten in der Stabmühle gemahlen, so liegt das Grobkorn unter  $175\text{ }\mu\text{m}$ , der Anteil an Feinstkorn steigt auf etwa 34 % an. Je länger das Material in der Stabmühle beansprucht wird, desto größer werden die Feinstanteile (bei 30 Minuten über 50 %). Auf Grund dieser Ergebnisse bietet sich die 10-minütige Mahlung für die nachfolgenden Flotationsuntersuchungen an. Neben den beschriebenen Untersuchungen zur trockenen Stabmahlung wurden auch Nassmahlversuche (mit anschließender Flotation) in gleicher Weise in der Stabmühle durchgeführt. Die erzielten Ergebnisse weisen nur geringfügige Unterschiede auf, weshalb auf Grund der unkomplizierteren Probenvorbereitung und -lagerung die trockene Feinzerkleinerung in der Stabmühle ausgewählt wird.

Ob durch die Mahlung jedoch auch ein ausreichend hoher Aufschluss der Wertminerale erzielt wird, kann durch eine erste abschätzende Untersuchung mittels Mineral Liberation Analyzer (MLA) gezeigt werden. Die Ergebnisse jener Aufschlussuntersuchungen sind in Abbildung 32 dargestellt.

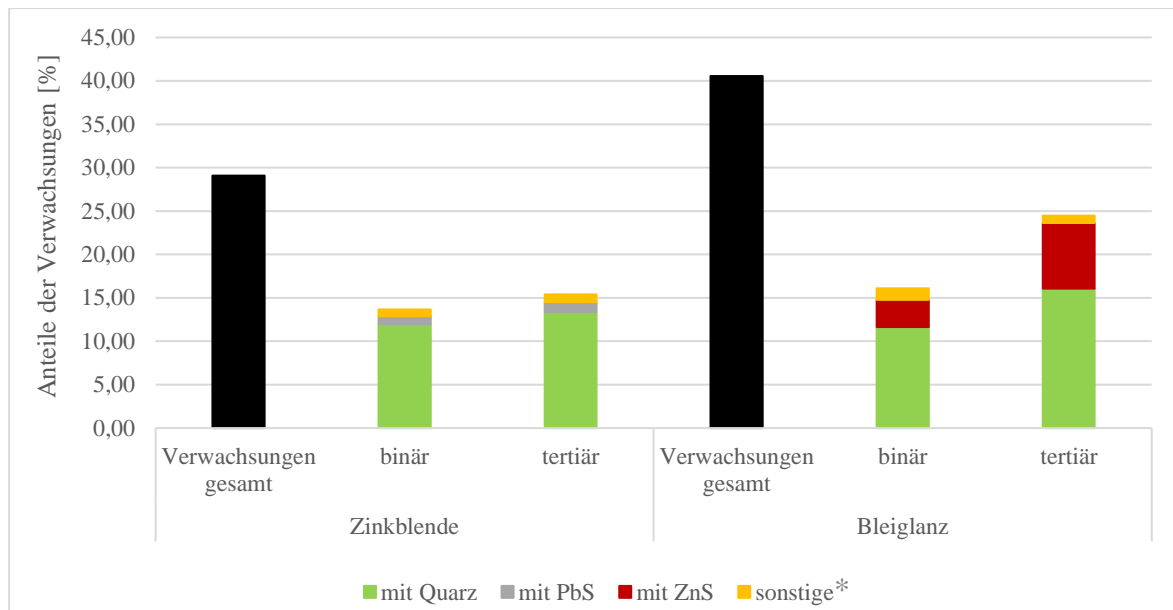


Abbildung 32: Ergebnisse der Aufschlussuntersuchungen mittels MLA für die Wertminerale Zinkblende und Bleiglanz nach 10-minütiger Mahlung des Pb-Zn-Erzes, 500 W (\*  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{KAl}_2(\text{Si}_3, \text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$ ;  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ;  $\text{Ca}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$ )

Wie obiger Abbildung 32 zu entnehmen ist, liegen 29 % der enthaltenen Zinkblende nach 10-minütiger Mahlung noch unaufgeschlossen vor. Davon sind 14 % binär, weitere 15 % tertiär verwachsen. Diese Verwachsungen setzen sich für die Zinkblende in der Mehrheit aus Quarz und Bleiglanz zusammen. Unter sonstige fallen Kupferkies ( $\text{CuFeS}_2$ ), Albit ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) und Muskovit ( $\text{KAl}_2(\text{Si}_3, \text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$ ) sowie die Carbonate Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ) und Ankerit ( $\text{Ca}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$ ). Wie ebenfalls gut zu sehen ist, liegt der Bleiglanz um 12 % weniger aufgeschlossen vor als die Zinkblende. Grund dafür kann der ursprüngliche Verwachsungsgrad des Erzes sein. Schon optisch kann festgestellt werden, dass die Zinkblende relativ grob verwachsen ist, während der Bleiglanz in einer feineren Körnung vorliegt. Die Hauptminerale, mit denen der Bleiglanz verwachsen ist, sind auch hier überwiegend Quarz mit zusätzlich Zinkblende.

Auch wenn die Untersuchungen mit der MLA ergeben, dass kein 100 %iger Aufschluss der Wertminerale vorliegt, ist ein Kompromiss zwischen Aufschlussgrad und Feinstkornanteil zu treffen. Da die Gefahr einer nachlassenden Selektivität und die Ausbildung eines passivierenden Feinkornschlammes mit zunehmendem Feinstkornanteil steigt, wird der geringere Aufschlussgrad von 73 % für die Zinkblende bzw. 61 % für den Bleiglanz in Kauf genommen, da die Flotationschemikalien durchaus auch an binär und tertiär verwachsenen Partikeln angreifen können. Darüber hinaus sind Nachmahlstufen von Teilströmen der Flotation durchaus üblich.

### 6.2.2.2 Ergebnisse der Zerkleinerung des Blei-Zink-Erzes Querschlag 700 West

Ebenso wie für das Erz aus Querschlag 500 West kann die vierstufige Zerkleinerung analog für den Querschlag 700 West realisiert werden. Die Ausgangskorngrößenverteilung nach der Walzenmühle sowie die resultierenden Durchgangskurven der Feinzerkleinerung in der Stabmühle sind in Abbildung 33 aufgetragen.

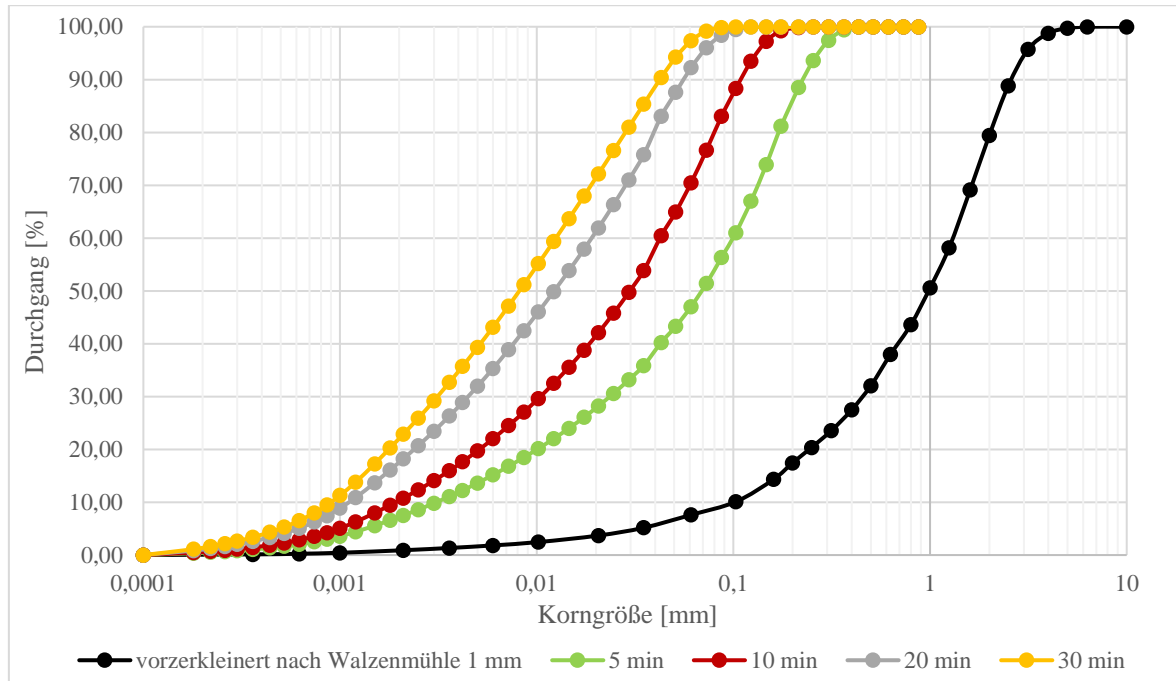


Abbildung 33: Korngrößenverteilungen des Blei-Zink-Erzes aus Lautenthal 700 W nach der trockenen Feinzerkleinerung in der Stabmühle (Mahlkörperfüllungsgrad: 30 %; Materialfüllungsgrad: 4,1 %, relative Drehzahl: 0,78 von  $n_c$ )

Durch die Verschiebung der Durchgangskurve nach links ist bereits nach 5 Minuten eine deutliche Zerkleinerung der Probe zu erkennen. Das gesamte Material liegt unter  $400\text{ }\mu\text{m}$  vor und hat einen Feinstanteil  $< 10\text{ }\mu\text{m}$  von 20 %. Nach weiteren fünf Minuten erhöht sich dieser bereits auf 30 %, die maximale Korngröße beträgt etwa  $175\text{ }\mu\text{m}$ . Wird die Mahldauer auf 20 bzw. 30 Minuten verlängert, so ist Abbildung 33 zu entnehmen, dass für beide Zeiten das Ziel der maximalen Korngröße von  $100\text{ }\mu\text{m}$  erreicht werden kann, der Anteil an Feinstkorn jedoch auf 46 % respektive 55 % ansteigt. Zum einen ist diese Menge an Feinstkorn für die Flotation als zu hoch anzusehen und zum anderen steigen die Energiekosten mit zunehmender Zeit stark an. Aus diesen Gründen wird den nachfolgenden Flotationsuntersuchungen eine Zerkleinerung mit einer Mahldauer von 10 Minuten vorangestellt.

### 6.2.3 Siebmetallanalyse der beiden Blei-Zink-Erze

Um zu überprüfen, ob sich die Zinkblende und/oder der Bleiglanz nach der Mittelzerkleinerung in der Walzenmühle in einer bestimmten Kornfraktion anreichern und somit eine kornbandspezifische Aufbereitung möglich ist, wird eine Siebmetallanalyse durch-

geführt. Hierfür werden Siebschnitte bei 2 mm, 1 mm, 0,5 mm und 0,1 mm gewählt. Das Massenausbringen, die Wertstoffkonzentrationen und die daraus resultierenden Wertstoffausbringen des Querschlags 500 West sind nachfolgender Tabelle 16 zu entnehmen.

Tabelle 16: Massen- und Wertstoffausbringen (WA) sowie Wertstoffkonzentrationen (Konz.) der Siebmetallanalyse des Blei-Zink-Erzes aus Lautenthal 500 W nach Walzenmühle

Fraktionen [mm]	Massen- ausbringen [%]	Ga		Pb		Zn	
		Konz. [ppm]	WA [%]	Konz. [%]	WA [%]	Konz. [%]	WA [%]
> 2	5,51	35	4,70	4,87	8,26	23,36	4,88
2,0 - 1,0	43,68	40	42,63	4,23	56,87	26,80	44,43
1,0 - 0,5	21,97	44	23,59	2,51	16,97	27,24	22,71
0,5 - 0,1	19,78	41	19,79	1,79	10,90	25,38	19,05
< 0,1	9,06	42	9,28	2,51	7,00	25,92	8,91
Ausgang	100,00	41		3,30		24,62	

In keinem der generierten Kornbänder wird eine signifikante Anreicherung der Wertstoffe erzielt. Die Konzentrationen der Fraktionen liegen alle im Bereich jener des Ausgangsmaterials. Die erhöhten Ausbringen aller Wertstoffe in den Fraktionen 2,0 - 1,0 mm, 1,0 - 0,5 mm sowie 0,5 - 0,1 mm sind auf deren erhöhten Massenausbringen von 43,68 % bzw. 21,19 % und 19,78 % zurückzuführen. Auf Grund der relativ gleichmäßigen Verteilung der Wertstoffe ist eine alle Fraktionen umfassende Aufbereitung des Erzes aus Querschlag 500 West notwendig.

Entsprechende Siebmetallanalyse für das Material 700 West befindet sich in Tabelle 17.

Tabelle 17: Massen- und Wertstoffausbringen (WA) sowie Wertstoffkonzentrationen (Konz.) der Siebmetallanalyse des Pb-Zn-Erzes aus Lautenthal 700 W nach Walzenmühle

Fraktion [mm]	Massen- ausbringen [%]	Ga		In		Pb		Zn	
		Konz. [ppm]	WA [%]	Konz. [%]	WA [%]	Konz. [%]	WA [%]	Konz. [%]	WA [%]
> 2	15,67	51	12,29	46	8,80	0,82	17,19	12,60	10,50
2,0 - 1,0	28,63	61	26,85	70	24,47	0,59	22,31	16,27	24,77
1,0 - 0,5	19,91	76	23,26	101	24,55	0,57	14,99	22,80	24,14
0,5 - 0,1	24,56	69	26,05	95	28,48	0,71	23,22	21,16	27,62
< 0,1	11,23	67	11,56	100	13,70	1,49	22,30	21,74	12,98
Ausgang	100,00	65		82		0,75		18,81	

Tabelle 17 zeigt, dass nach der Mittelzerkleinerung der größte Massenanteil mit 28,63 % im Kornband zwischen 2,0 mm und 1,0 mm vorliegt, gefolgt von 24,45 % und 19,91 % in den Fraktionen 0,5 mm - 0,1 mm bzw. 1,0 mm - 0,5 mm. Das geringste Massenausbringen erreicht die feinste Fraktion < 0,1 mm mit einem Wert von 11,23 %. Eine eindeutige An-

reicherung der Metalle in einem Kornband ist nach Betrachtung der Konzentrationen in keiner der Fraktionen ersichtlich, mit Ausnahme des Bleis in der Feinfraktion  $< 100 \mu\text{m}$ . Doch auf Grund des relativ geringen Massenausbringens beträgt das Bleiausbringen lediglich 22,30 %. Basierend auf der Verteilung der Metalle auf alle Fraktionen, korrelieren die Wertstoffausbringen stark mit den Massenausbringen und eine alle Kornbänder umfassende Aufbereitung ist somit auch für dieses Erz unumgänglich.

#### **6.2.4 Bondindex**

Der Arbeitsindex nach Bond wird mit einer eigens dafür entwickelten Bondmühle und deren Mahlkörper-Gattierung, wie in Kapitel 4.2 beschrieben, bestimmt. Ziel ist es, die spezifische Arbeit zu bestimmen, welche aufgewendet werden muss, um eine Tonne eines Materials auf eine Produktkorngröße  $x_{\text{max,P}}$  zu zerkleinern. Dafür muss in einem ersten Schritt die Mahlbarkeit  $G$  aus dem iterativen Mahlprozess ermittelt werden. Die Ausgangswerte sowie die errechneten Ergebnisse der Bondmahlung sind in Tabelle 18 aufgeführt. Das Aufgabegut weist einen  $x_{80}$ -Wert von  $1.500 \mu\text{m}$  auf, welches auf eine maximale Korngröße von  $100 \mu\text{m}$  zerkleinert werden soll. Der  $x_{80}$ -Wert des Produktes nach der Mahlung beträgt  $74 \mu\text{m}$ . Das Einheitsvolumen des Aufgabegutes ( $M$ ) beträgt  $700 \text{ cm}^3$  bei einem Gewicht von  $1.226 \text{ g}$ . Der Anteil der bereits enthaltenen Zielkorngröße in der Aufgabe ( $B$ ) wird durch eine trockene Siebung bestimmt. Die erforderliche Masse an Material  $x_{\text{max,P}}$  je Zyklus ( $A$ ) errechnet sich aus dem Quotienten der Masse des Einheitsvolumens und der vorgegebenen Zahl 3,5. Als Startwert für die Drehzahl werden  $100 \text{ min}^{-1}$  festgelegt. Die Berechnungen der jeweiligen Parameter in den Zyklen können Tabelle 18 entnommen werden. Die Ermittlung der Mahlbarkeit kann dann als abgeschlossen angesehen werden, wenn sich ihr Wert in drei aufeinanderfolgenden Zyklen nicht mehr ändert.

Tabelle 18: Ergebnisse der Bondmahlung des Pb-Zn-Erzes aus Lautenthal, Ernst-August-Stollen, Querschlag 500 West

$x_{80}$ -Wert des Aufgabegutes $x_{80,A}$	[ $\mu\text{m}$ ]	1.500
Korngröße des Fertigproduktes $x_{\max,P}$	[ $\mu\text{m}$ ]	100
$x_{80}$ -Wert des Mahlproduktes $x_{80,P}$	[ $\mu\text{m}$ ]	74
Masse des Einheitsvolumens ( $700 \text{ cm}^3$ ) an Aufgabegut M	[g]	1.226
Anteil $< x_{\max,P}$ in der Aufgabe B	[g]	88,50
Erforderliche Masse $< x_{\max,P}$ je Zyklus $A = M/3,5$	[g]	350,29

Zyklus	Anzahl der Mühlenumdrehungen U [ $\text{min}^{-1}$ ]	Masse $< x_{\max,P}$ [g]			Mahlbarkeit G [g/U]
		im Produkt	in der Aufgabe	produziert	
	$U = (A-B)/G$	C	B	$D = C-B$	$G = D/U$
1	100	197,0	88,50	108,5	1,1
2	310	391,5	13,50	378,0	1,2
3	265	373,0	28,00	345,0	1,3
4	248	353,0	27,23	325,8	1,3
5	249	350,5	23,00	327,5	1,3

Wie Tabelle 18 zu entnehmen ist, wird für die Mahlbarkeit ein Wert von 1,3 errechnet. Im Folgenden werden alle relevanten Werte in Gleichung ( 18 ) eingesetzt, um den Arbeitsindex  $W_i$  nach Bond zu berechnen.

$$W_i = \frac{48,95}{x_{\max,P}^{0,23} \cdot G^{0,82} \cdot \left( \frac{10}{\sqrt{x_{80,P}}} - \frac{10}{\sqrt{x_{80,A}}} \right)} \quad \text{Gleichung ( 18 )}$$

$$W_i = \frac{48,95}{100 \mu\text{m}^{0,23} \cdot 1,3^{0,82} \cdot \left( \frac{10}{\sqrt{74 \mu\text{m}}} - \frac{10}{\sqrt{1.500 \mu\text{m}}} \right)}$$

Nach Berechnung des Arbeitsindex ergibt sich ein Energieaufwand von 15,1 kWh pro Tonne Einsatzmaterial bei nasser Mahlung. Wie bereits in Kapitel 4.2 beschrieben, ist ein Umrechnungsfaktor von 1,3 für die trockene Mahlung anzusetzen. Daraus ergibt sich ein Energieaufwand von 19,6 kWh/t. Um diese Werte einordnen zu können, ist in Tabelle 19 eine Auswahl an Indices unterschiedlicher Materialien aufgeführt.



Tabelle 19: Mittlerer Bondindex für die Trockenmahlung ausgewählter Materialien, nach [41] [79]

<i>Material</i>	<i>mittlerer Bond-Index [kWh/t]</i>	<i>Material</i>	<i>mittlerer Bond-Index [kWh/t]</i>
<i>Ton</i>	7,1	<i>Kalkstein</i>	12,8
<i>Bauxit</i>	9,8	<i>Kupfererz</i>	13,1
<i>Pyrit</i>	10,0	<i>Schlacke</i>	13,4
<i>Kohle</i>	11,4	<i>Quarz</i>	13,9
<i>Feldspat</i>	11,9	<i>Koks</i>	18,9
<i>Bleierz</i>	12,2	<i>Basalt</i>	19,7

Bei dem Blei-Zink-Erz aus Lautenthal handelt es sich mit einem Bondindex von 19,6 kWh/t für die trockene Mahlung um einen sehr energieintensiv zu zerkleinernden mineralischen Rohstoff, welcher sich in Bezug auf den mittleren Bondindex vergleichbar zu Basalt verhält.

### 6.3 Flotation

In diesem Kapitel werden alle durchgeführten Flotationsuntersuchungen beschrieben, die Ergebnisse graphisch dargestellt, ausgewertet sowie diskutiert. Da die jeweiligen Untersuchungen aufeinander aufbauen, sind die einzelnen Versuchsreihen als in sich abgeschlossen zu betrachten, bevor die darauf basierenden Untersuchungen beschrieben werden. Folgende Versuchsreihen werden beleuchtet:

- Sammler-Screening in Abhängigkeit des pH-Werts
- Einsatz von drückenden und aktivierenden Reagenzien für eine selektive Flotation
- Variation der Reagenzienkonzentrationen
- Flotationsverhalten der Wertminerale in Abhängigkeit der Zeit
- Variation der Konditionierungszeiten

Die Auswahl der dargestellten Ergebnisse beschränkt sich auf die besten erzielten Resultate aller durchgeführten Untersuchungen. Auch werden nur die Konzentrationen und Ausbringen der relevanten Wertstoffe (Ga, In, Pb und Zn) betrachtet, da die Konzentrationen der Nebenelemente Kupfer und Eisen lediglich in vernachlässigbaren Konzentrationen vorliegen.

#### 6.3.1 Ergebnisdarstellung der Flotation des Blei-Zink-Erzes 500 West

Nachfolgend werden alle Ergebnisse der oben aufgeführten Versuchsreihen dargestellt, beginnend mit dem Sammler-Screening in Abhängigkeit des pH-Werts. Wie bereits bei der chemisch-mineralogischen Charakterisierung der Erze beschrieben, ist zu beachten, dass für den Querschlag West ausschließlich das HT-Metall Gallium und nicht zusätzlich Indium analysiert wird.

### 6.3.1.1 Sammler-Screening in Abhängigkeit des pH-Werts

Für die flotative Aufbereitung werden 13 potentiell geeignete Sammler (vgl. 5.4) auf ihre Anwendbarkeit untersucht. Bei den industriell erprobten Sammlern handelt es sich teilweise um Sammlermischungen, aber auch um Einzelkomponenten. Als aktive Gruppe kommen hauptsächlich Dithiophosphate, Carbamate sowie Xanthate und Mercaptobenzo-thiazole zur Anwendung. Die Funktion von Sammlern steht bekanntermaßen in starker Abhängigkeit zu dem pH-Wert, weshalb die eingesetzten Sammler bei unterschiedlichen pH-Werten getestet werden. Alle relevanten Flotationsparameter der ersten Versuchsreihe sind in Tabelle 20 dargestellt.

Tabelle 20: Flotationsbedingungen des Sammler-Screenings für das Pb-Zn-Erz der Lagerstätte Lautenthal, 500 W

<b>Flotationsbedingungen</b>	<b>Formelzeichen</b>	<b>Einheit</b>	<b>Einstellung</b>
Umfangsgeschwindigkeit des Rührers während der Konditionierung	$V_{\text{Kond.}}$	$\text{m s}^{-1}$	6,02
Umfangsgeschwindigkeit des Rührers während der Flotation	$V_{\text{Flotation}}$	$\text{m s}^{-1}$	5,24
Belüftungsrate	$\dot{V}_B$	$\text{L min}^{-1}$	9
Wasser-Feststoff-Verhältnis		-	5:1
Konditionierungszeiten	$t_{\text{Kond.}}$	min	5
Sammlerkonzentration	$c_{\text{Sammler}}$	g/t	50
Schäumerkonzentration	$c_{\text{Schäumer}}$	g/t	50
pH-Wert		-	variabel

Wie aus Tabelle 20 hervorgeht, wird für die ersten Flotationsuntersuchungen der pH-Wert variiert, wobei in erster Linie alkalische pH-Werte untersucht werden. Laut Herstellerangabe sind diese für die Flotation von Zink und Blei besser geeignet als saure pH-Werte. Hierzu zählen der natürliche pH-Wert von 8,4, also der pH-Wert, der sich in der Trübe ohne Zugabe von Reagenzien einstellt sowie die alkalischen pH-Werte 9,5 und 10,5. Als Startkonzentration des Sammlers und des Schäumers werden je 50 g/t eingesetzt. Die Resultate der jeweils zwei besten Sammler eines Herstellers sind Abbildung 34 bis Abbildung 39 zu entnehmen, wobei sowohl die Ausbringen aller Metalle als auch die Konzentration der Hauptelemente (Pb und Zn) auf der linken Achse in Prozent aufgetragen sind, während die HT-Metallkonzentration (Ga) auf der rechten Achse in ppm abgelesen werden.

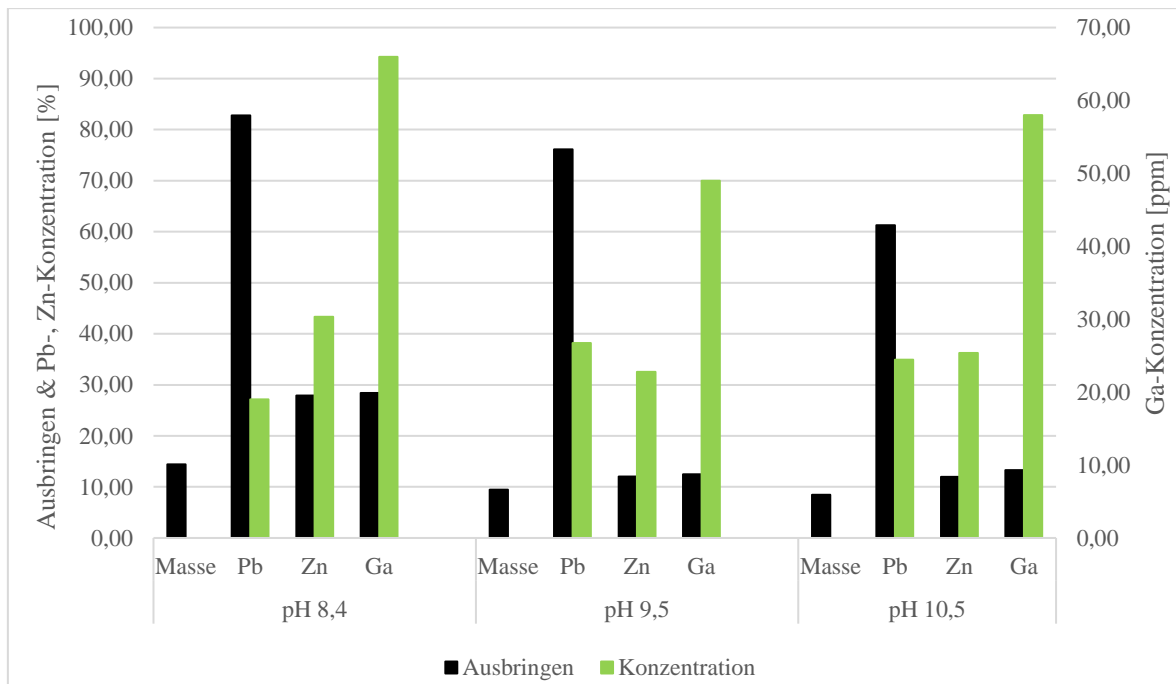


Abbildung 34: Ausbringen und Konzentrationen des Sammler-Screenings mit Variation des pH-Werts für den Sammler Aero 3477 (Material: 500 W;  $c_{\text{Sammler}}$ : 50 g/t; Schäumer: Aerofroth 65;  $c_{\text{Schäumer}}$ : 50 g/t;  $t_{\text{Kond.}}$ : 5 min,  $v_{\text{Kond.}}$ : 6,02 m s<sup>-1</sup>;  $v_{\text{Flotation}}$ : 5,24 m s<sup>-1</sup>;  $\dot{V}_B$ : 9 L min<sup>-1</sup>; Wasser-Feststoff-Verhältnis: 5:1)

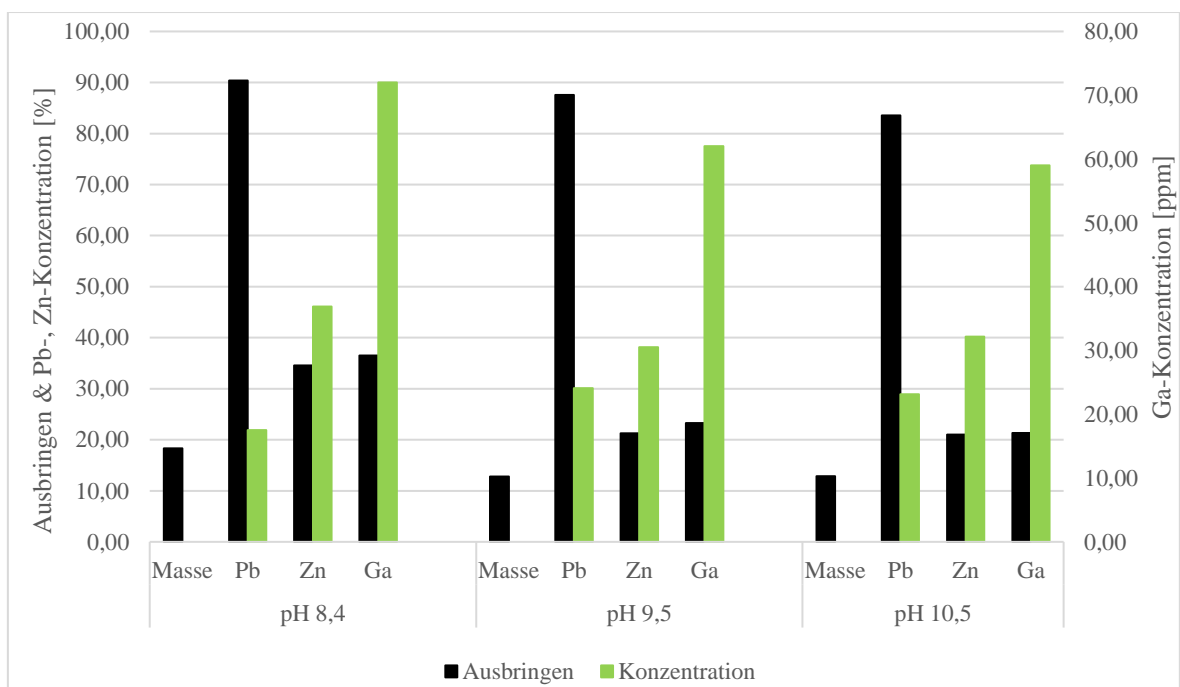


Abbildung 35: Ausbringen und Konzentrationen des Sammler-Screenings mit Variation des pH-Werts für den Sammler Aerophine 3418 A (Material: 500 W;  $c_{\text{Sammler}}$ : 50 g/t; Schäumer: Aerofroth 65;  $c_{\text{Schäumer}}$ : 50 g/t;  $t_{\text{Kond.}}$ : 5 min,  $v_{\text{Kond.}}$ : 6,02 m s<sup>-1</sup>;  $v_{\text{Flotation}}$ : 5,24 m s<sup>-1</sup>;  $\dot{V}_B$ : 9 L min<sup>-1</sup>; Wasser-Feststoff-Verhältnis: 5:1)

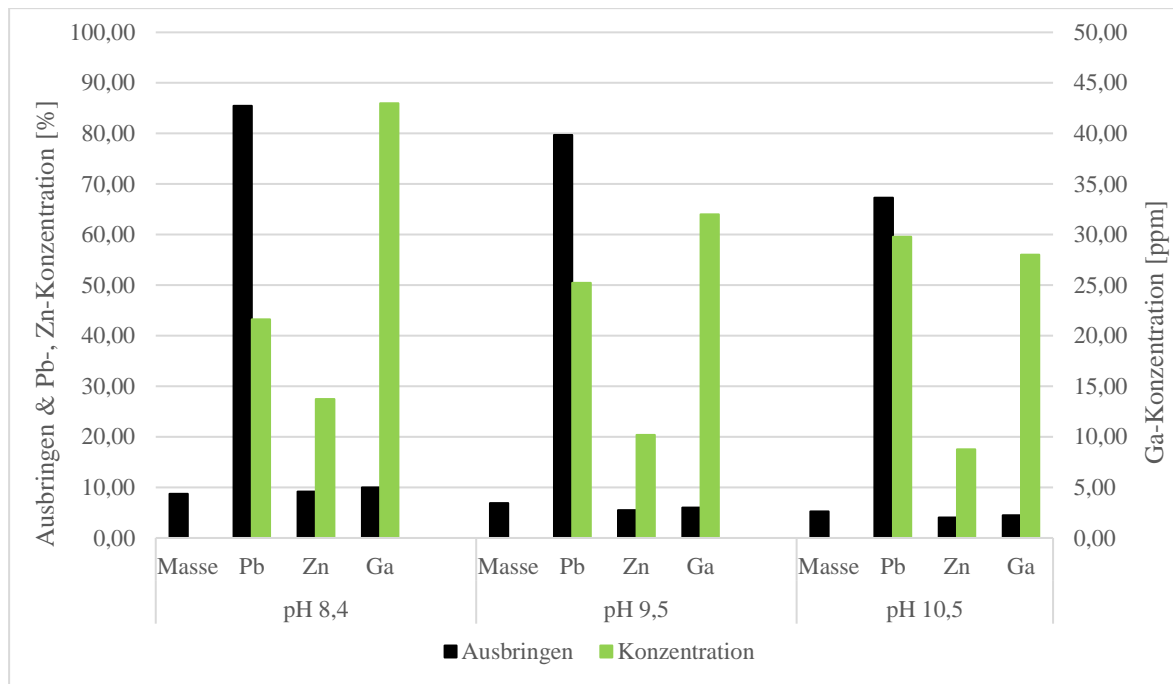


Abbildung 36: Ausbringen und Konzentrationen des Sammler-Screenings mit Variation des pH-Werts für den Sammler Hostafлот M91 (Material: 500 W;  $c_{\text{Sammler}}$ : 50 g/t; Schäumer: Hostafлот C7;  $c_{\text{Schäumer}}$ : 50 g/t;  $t_{\text{Kond}}$ : 5 min,  $v_{\text{Kond}}$ : 6,02 m s<sup>-1</sup>;  $v_{\text{Flotation}}$ : 5,24 m s<sup>-1</sup>;  $\dot{V}_B$ : 9 L min<sup>-1</sup>; Wasser-Feststoff-Verhältnis: 5:1)

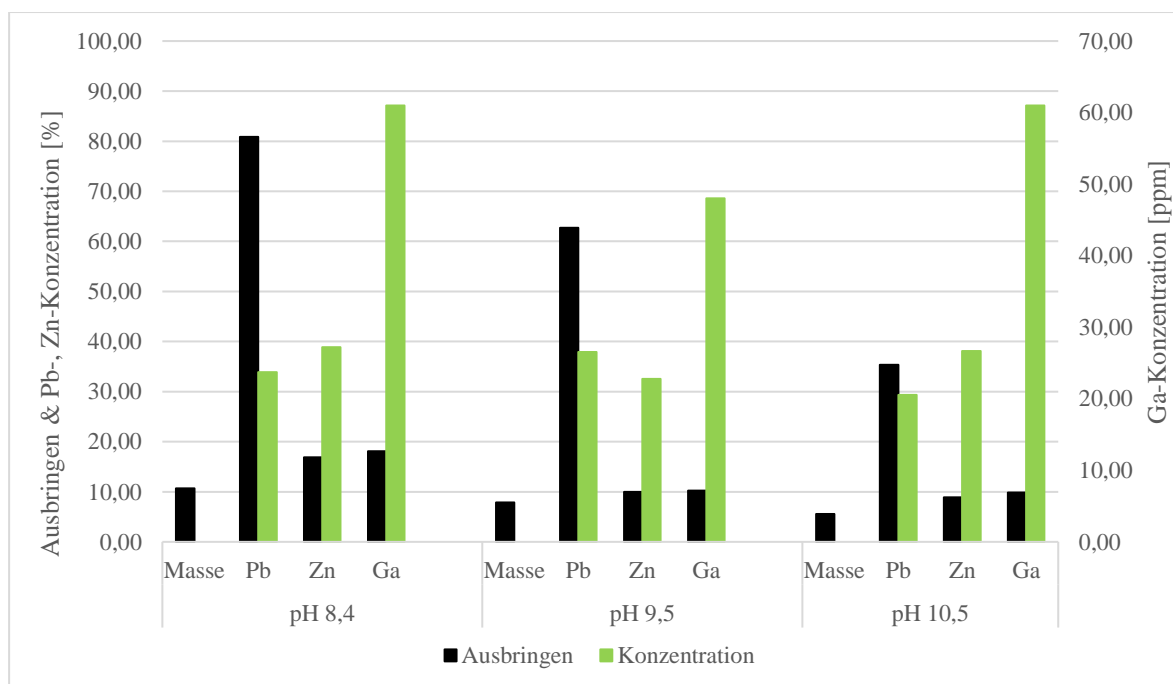


Abbildung 37: Ausbringen und Konzentrationen des Sammler-Screenings mit Variation des pH-Werts für den Sammler Hostafлот LIB (Material: 500 W;  $c_{\text{Sammler}}$ : 50 g/t; Schäumer: Hostafлот C7;  $c_{\text{Schäumer}}$ : 50 g/t;  $t_{\text{Kond}}$ : 5 min,  $v_{\text{Kond}}$ : 6,02 m s<sup>-1</sup>;  $v_{\text{Flotation}}$ : 5,24 m s<sup>-1</sup>;  $\dot{V}_B$ : 9 L min<sup>-1</sup>; Wasser-Feststoff-Verhältnis: 5:1)

Wie aus Abbildung 34 bis Abbildung 37 hervorgeht, ist den Sammlern von Cytec (Aero 3477 und Aerophine 3418 A) und Clariant (Hostafлот M91 und Hostafлот LIB) gemein, dass sie bei natürlichem pH-Wert der Flotationstrübe die jeweils besten Ergebnisse erzielen. Mit steigendem pH-Wert ist ein deutliches Sinken der Massen- und Wertstoffausbringen zu verzeichnen. Die Konzentrationen zeigen hingegen keine eindeutig

steigenden oder fallenden Tendenzen. Zu beachten ist jedoch, dass durch geringere Massenausbringen die Konzentrationen steigen können. Sehr gut zu erkennen ist, dass die angesetzte Sammlerkonzentration von 50 g/t für ein erfolgreiches Ausbringen von Blei ausreichend ist, jedoch nicht für Zink. Bei einem pH-Wert von 8,4 werden Bleiausbringen zwischen 80 % und 90 % erzielt, für Zink liegen diese je nach Sammler zwischen 9 % und 35 %. Da das Gallium in der Zinkblende als Substituent gebunden vorliegt, ist es naheliegend, dass die Ausbringen des Galliums mit denen des Zinks korrelieren.

Ein weiterer Hinweis darauf, dass die Sammlerkonzentration mit 50 g/t noch zu gering ist, sind die niedrigen Massenausbringen. Werden die Inhalte des Erzes an Blei und Zink in Verbindung mit den Anteilen an Schwefel berechnet, so müssten mindestens 41 % der Masse ausgetragen werden. Zusätzlich können noch geringe Mengen an Kupferkies, schwankende Fe-Konzentration in der Zinkblende sowie die in Kapitel 6.2.2 analysierten Verwachsungen mit Quarz hinzugerechnet werden.

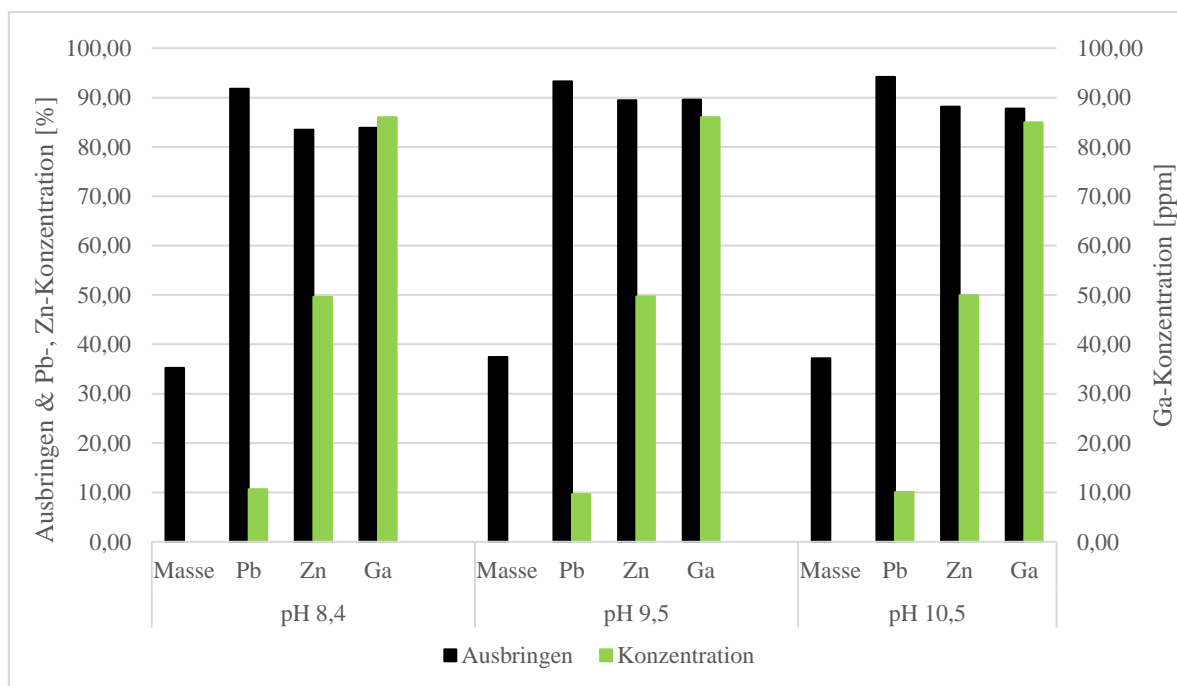


Abbildung 38: Ausbringen und Konzentrationen des Sammler-Screenings mit Variation des pH-Werts für den Sammler KBX (Material: 500 W;  $c_{\text{Sammler}}$ : 50 g/t; Schäumer: Hostaflot C7;  $c_{\text{Schäumer}}$ : 50 g/t;  $t_{\text{Kond}}$ : 5 min,  $v_{\text{Kond}}$ : 6,02 m s<sup>-1</sup>;  $v_{\text{Flotation}}$ : 5,24 m s<sup>-1</sup>;  $\dot{V}_B$ : 9 L min<sup>-1</sup>; Wasser-Feststoff-Verhältnis: 5:1)

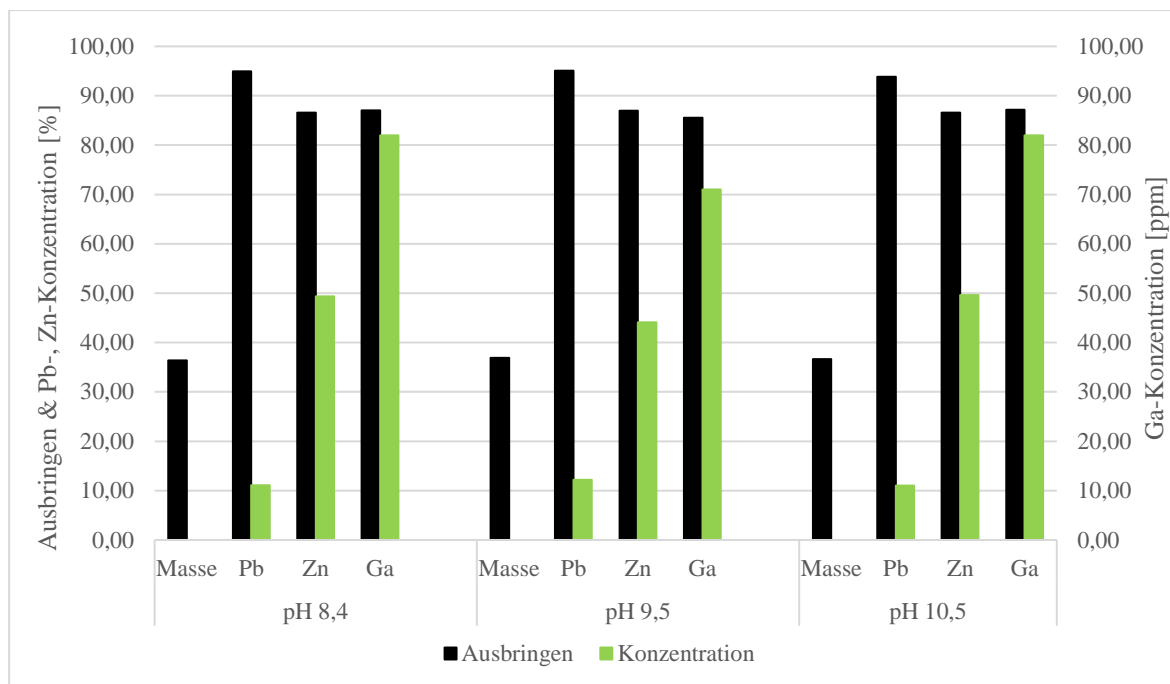


Abbildung 39: Ausbringen und Konzentrationen des Sammler-Screenings mit Variation des pH-Werts für den Sammler KIPX (Material: 500 W;  $c_{\text{Sammler}}$ : 50 g/t; Schäumer: Hostaflot C7;  $c_{\text{Schäumer}}$ : 50 g/t;  $t_{\text{Kond}}$ : 5 min,  $v_{\text{Kond}}$ : 6,02 m s<sup>-1</sup>;  $v_{\text{Flotation}}$ : 5,24 m s<sup>-1</sup>;  $\dot{V}_B$ : 9 L min<sup>-1</sup>; Wasser-Feststoff-Verhältnis: 5:1)

Die Ergebnisse der Flotation mit unterschiedlichen Xanthaten der Firma TCI Chemicals (Abbildung 38 und Abbildung 39) weisen deutliche Unterschiede zu den vorherigen Sammlern auf. So ist gut zu erkennen, dass Xanthate bei einer Konzentration von 50 g/t nicht nur gute Ausbringen für Blei (> 90 %) erzielen, sondern ebenso für Zink und Gallium, welche Werte zwischen 80 % und 90 % einnehmen. Auch die Massenausbringen liegen, wie bereits oben erwähnt, im Bereich des Errechneten, was u.a. die verbesserten Ausbringen erklären kann. Ein weiterer Unterschied liegt in der Empfindlichkeit gegenüber dem pH-Wert. Während die Sammler der Firma Cytec und Clariant eine klare Verschlechterung der Ergebnisse mit zunehmendem pH-Wert aufweisen, zeigen die Resultate der Xanthate relativ geringe Schwankungen untereinander. Aus diesem Grund wird für die Flotation mit den vorliegenden Xanthaten ein natürlicher pH-Wert von 8,4 empfohlen, um den Einsatz von Reagenzien so gering wie möglich zu halten.

#### 6.3.1.2 Variation der Sammlerkonzentration

Wie in der vorherigen Untersuchungsreihe zu erkennen ist, sind sowohl die Ausbringen als auch die Konzentrationen der Wertstoffe zu gering und bedürfen einer Optimierung, insbesondere für die Reagenzien von Cytec und Clariant. Aus diesem Grund wird mit diesen Sammlern bei entsprechendem pH-Wert (8,4) eine Anpassung der Sammlerkonzentration vorgenommen. Hierzu wird die Konzentration des sammelnden Reagenzes von der Startkonzentration 50 g/t auf 100 g/t, 200 g/t und 300 g/t erweitert. Die Flotations-

bedingungen der Variation der Sammlerkonzentration können Tabelle 21 entnommen werden.

Tabelle 21: Flotationsbedingungen der Variation der Sammlerkonzentration für das Pb-Zn-Erz der Lagerstätte Lautenthal, 500 W

<b>Flotationsbedingungen</b>	<b>Formelzeichen</b>	<b>Einheit</b>	<b>Einstellung</b>
Umfangsgeschwindigkeit des Rührers während der Konditionierung	$v_{\text{Kond.}}$	$\text{m s}^{-1}$	6,02
Umfangsgeschwindigkeit des Rührers während der Flotation	$v_{\text{Flotation}}$	$\text{m s}^{-1}$	5,24
Belüftungsrate	$\dot{V}_{\text{B}}$	$\text{L min}^{-1}$	9
Wasser-Feststoff-Verhältnis		-	5:1
Konditionierungszeiten	$t_{\text{Kond.}}$	min	5
pH-Wert		-	8,4
Sammlerkonzentration	$c_{\text{Sammler}}$	g/t	variabel
Schäumerkonzentration	$c_{\text{Schäumer}}$	g/t	variabel

Da es sich bei den Flotationsreagenzien der Firma Cytec um sogenannte Reagenzien-Regime handelt – sie bestehen nicht nur aus sammelnden Reagenzien, sondern beinhalten zusätzlich noch gewisse Anteile an Schäumer und/oder Dispergiermitteln – wird mit Erhöhung der Sammlerkonzentration jene des Schäumers mit erhöht. Im Gegensatz dazu handelt es sich bei den Sammlern der Firma Clariant nicht um solche Regime, weshalb bei der Variation der Sammlerkonzentration auch die Schäumerkonzentration angepasst werden muss. Die besten Ergebnisse mit den Reagenzien des Herstellers Cytec sind in Abbildung 40 und Abbildung 41 aufgeführt.

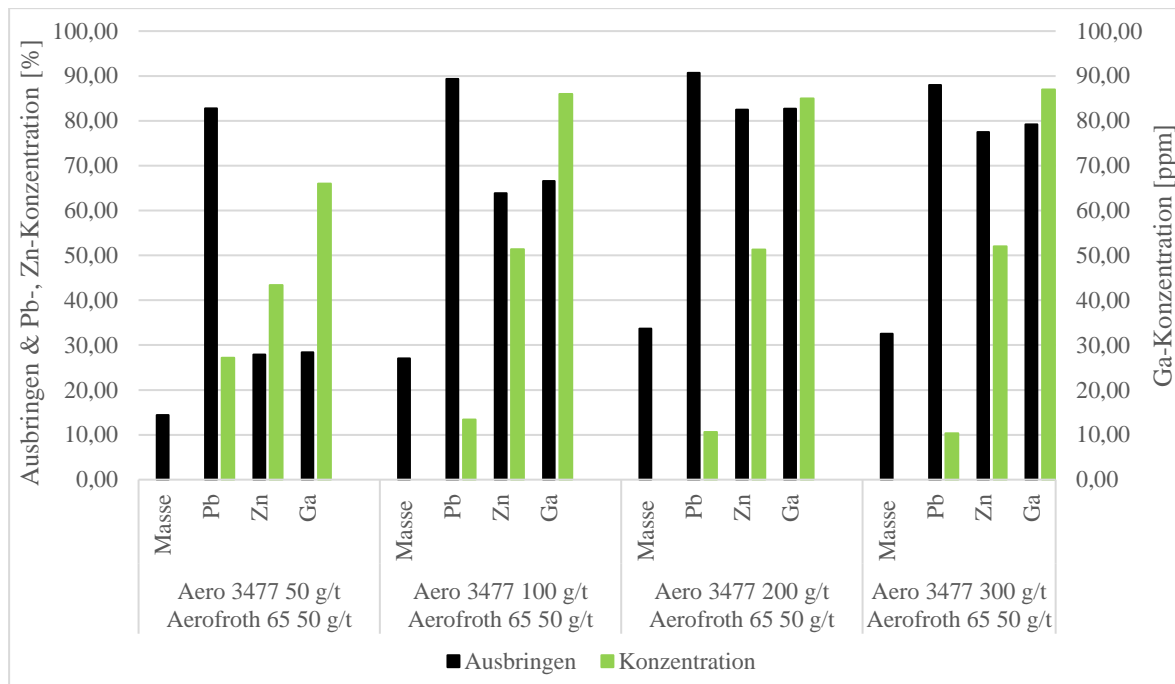


Abbildung 40: Ausbringen und Konzentrationen der Variation der Sammlerkonzentration für den Sammler Aero 3477 (Material: 500 W; pH-Wert: 8,4;  $v_{Kond.}$ : 6,02 m s<sup>-1</sup>;  $v_{Flotation}$ : 5,24 m s<sup>-1</sup>;  $\dot{V}_B$ : 9 L min<sup>-1</sup>;  $t_{Kond.}$ : 5 min; Wasser-Feststoff-Verhältnis: 5:1)

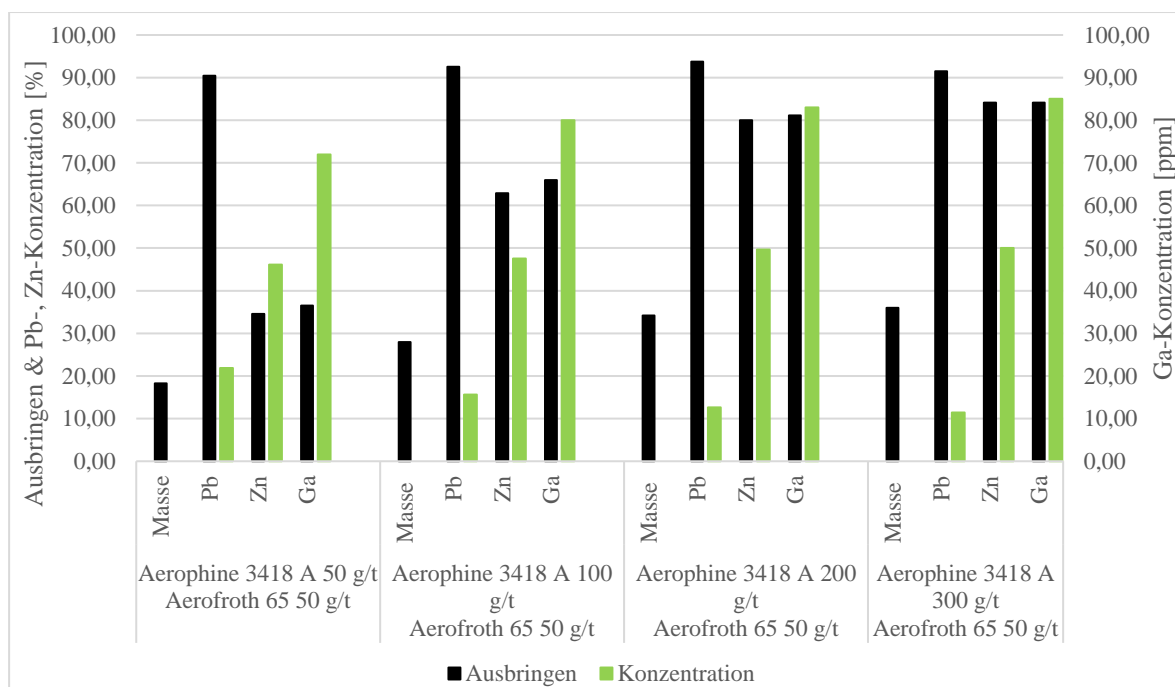


Abbildung 41: Ausbringen und Konzentrationen der Variation der Sammlerkonzentration für den Sammler Aerophine 3418 A (Material: 500 W; pH-Wert: 8,4;  $v_{Kond.}$ : 6,02 m s<sup>-1</sup>;  $v_{Flotation}$ : 5,24 m s<sup>-1</sup>;  $\dot{V}_B$ : 9 L min<sup>-1</sup>;  $t_{Kond.}$ : 5 min; Wasser-Feststoff-Verhältnis: 5:1)

Bei Erhöhung der Sammlerkonzentration ist sowohl bei Aero 3477 als auch bei Aerophine 3418 A ein deutlicher Anstieg der Massen- und Wertstoffausbringen im Gegensatz zur Ausgangskonzentration zu verzeichnen. So kann Zink und Gallium bei 200 g/t zu etwa 80 % ausgebracht werden. Ebenfalls zu erkennen sind die im Vergleich zu 50 g/t



steigenden Konzentrationen von Zink und Gallium. Jene von Blei nimmt durch die Zunahme der Masse und den vermehrten Anteil an Zink ab.

Die Ergebnisse der Sammler von Clariant sind in Abbildung 42 und Abbildung 43 dargestellt.

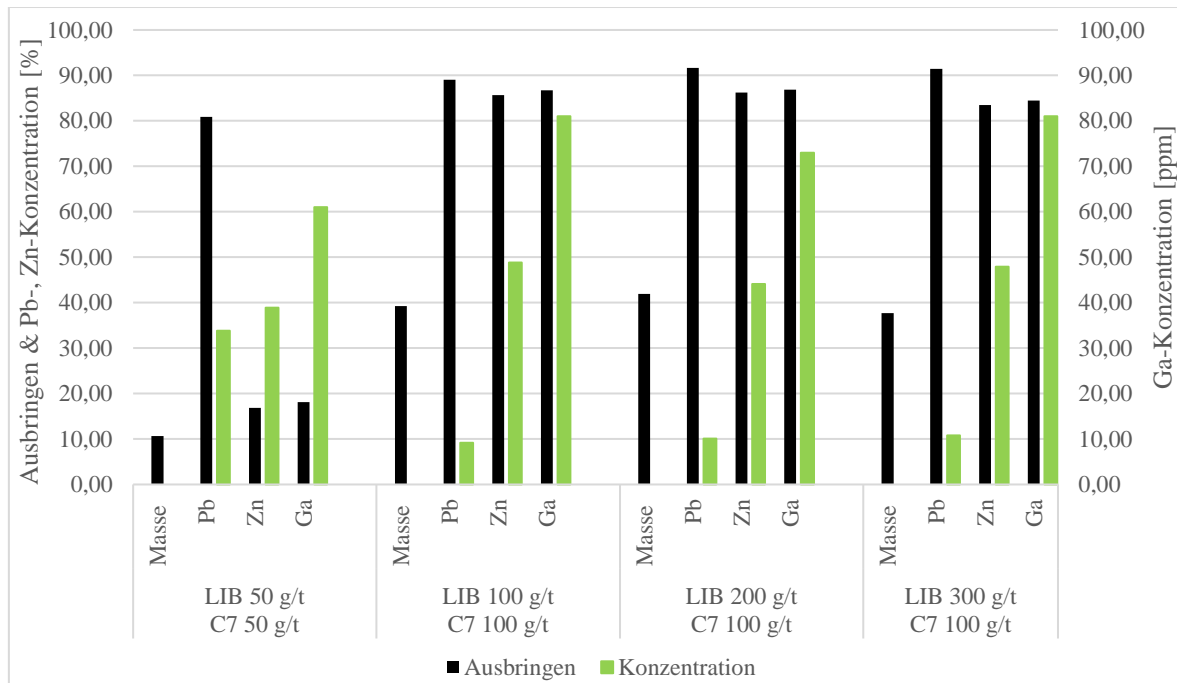


Abbildung 42: Ausbringen und Konzentrationen der Variation der Sammlerkonzentration für den Sammler Hostaflot LIB (Material: 500 W; pH-Wert: 8,4;  $v_{Kond.}$ : 6,02 m s<sup>-1</sup>;  $v_{Flotation}$ : 5,24 m s<sup>-1</sup>;  $\dot{V}_B$ : 9 L min<sup>-1</sup>;  $t_{Kond.}$ : 5 min; Wasser-Feststoff-Verhältnis: 5:1)

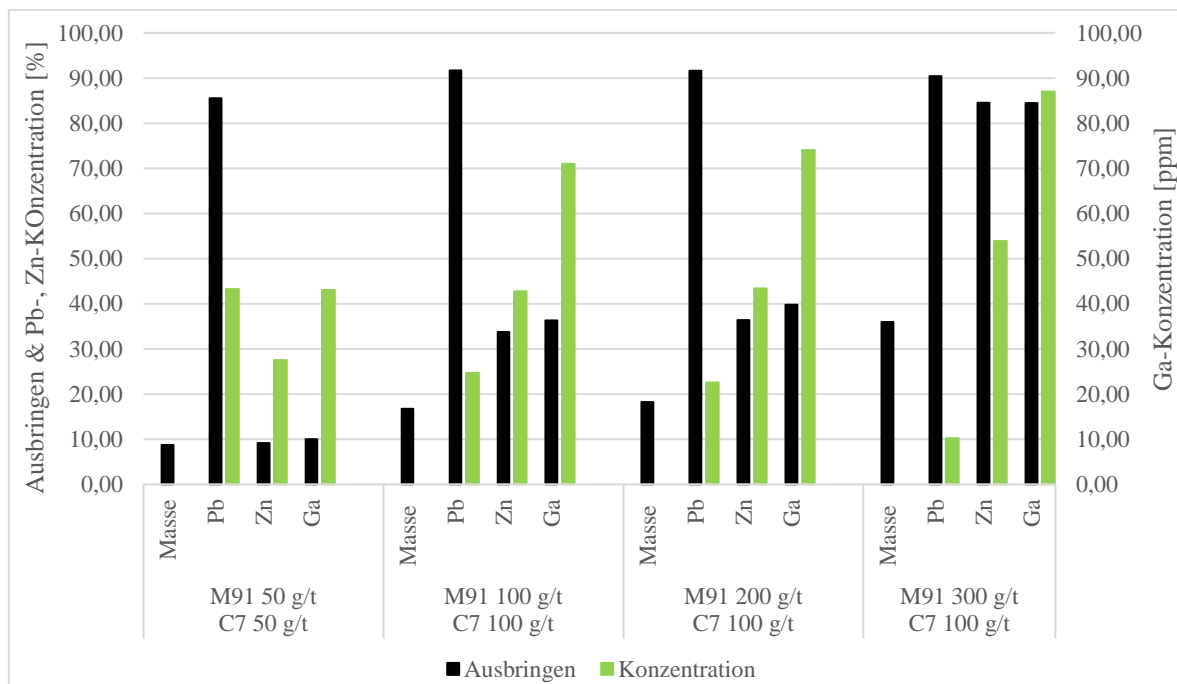


Abbildung 43: Ausbringen und Konzentrationen der Variation der Sammlerkonzentration für den Sammler Hostaflot M91 (Material: 500 W; pH-Wert: 8,4;  $v_{Kond.}$ : 6,02 m s<sup>-1</sup>;  $v_{Flotation}$ : 5,24 m s<sup>-1</sup>;  $\dot{V}_B$ : 9 L min<sup>-1</sup>;  $t_{Kond.}$ : 5 min; Wasser-Feststoff-Verhältnis: 5:1)

Die Massenausbringen sind mit Hostaflot LIB und Hostaflot M91 (bei 300 g/t) deutlich höher als bei den beiden besten Sammlern der Firma Cytec. Ebenso verhalten sich die Wertstoffausbringen für Zink und Gallium mit Werten zwischen 80 und 90 %. Auffällig ist, dass der Sammler Hostaflot M91 seine Sammlerwirkung gegenüber Zink erst bei 300 g/t richtig entfalten kann, während für Blei bereits eine geringere Konzentration von 50 g/t des Sammlers für Ausbringen von 85 - 92 % ausreicht.

#### 6.3.1.3 Einsatz eines Zinkdrückers zur selektiven Flotation der Wertstoffkomponenten

Da in den bisherigen Untersuchungen die Auswahl geeigneter Sammler mit optimiertem pH-Wert und angepasster Sammlerkonzentration im Vordergrund stand, liegen bislang ausschließlich Sammelkonzentrate der Wertstoffe Zinkblende und Bleiglanz vor. Für eine der Flotation nachgeschaltete Verarbeitung der Konzentrate ist es jedoch vorteilhaft, die Wertstoffe getrennt und in möglichst reiner Form zu generieren. Hierfür wird für die untersuchten Sammler der Einsatz des gängigen Zinkdrückers Zinksulfat ( $\text{ZnSO}_4$ ) untersucht, so dass in der ersten Stufe ausschließlich Bleiglanz flотиert wird. Anschließend wird die Zinkblende mit Hilfe von Kupfersulfat ( $\text{CuSO}_4$ ) wieder aktiviert, damit diese in der zweiten Stufe als Schaumprodukt ausgetragen wird. In der folgenden Versuchsreihe werden unterschiedliche Konzentrationen des Drückers sowie des Belebbers überprüft. Die dazugehörigen Parameter können Tabelle 22 entnommen werden.

Tabelle 22: Flotationsbedingungen der selektiven Flotation des Pb-Zn-Erzes der Lagerstätte Lautenthal, 500 W

<b>Flotationsbedingungen</b>	<b>Formelzeichen</b>	<b>Einheit</b>	<b>Einstellung</b>
Umfangsgeschwindigkeit des Rührers während der Konditionierung	$v_{\text{Kond.}}$	$\text{m s}^{-1}$	6,02
Umfangsgeschwindigkeit des Rührers während der Flotation	$v_{\text{Flotation}}$	$\text{m s}^{-1}$	5,24
Belüftungsrate	$\dot{V}_{\text{B}}$	$\text{L min}^{-1}$	9
Wasser-Feststoff-Verhältnis		-	5:1
Konditionierungszeiten	$t_{\text{Kond.}}$	min	5
pH-Wert		-	8,4
Drückerkonzentration	$c_{\text{Drücker}}$	g/t	variabel
Beleberkonzentration	$c_{\text{Beleber}}$	g/t	variabel

Die Auswahl der Sammlerkonzentration in den folgenden Versuchen basiert auf den Untersuchungen aus der vorangegangenen Reihe. Da sich gezeigt hat, dass bereits 50 g/t aller Flotationreagenzien für ein gutes bis sehr gutes Bleiausbringen von etwa 90 % ausreichend sind, wird lediglich diese geringe Menge eingesetzt. Für ein verbessertes Zinkausbringen werden die Sammlerkonzentrationen für die zweite Stufe entsprechend den

Ergebnissen aus 6.3.1.2 angepasst. Das bedeutet, es werden 200 g/t Aero 3477 bzw. Aerophine 3418 A in Verbindung mit 50 g/t Schäumer Aerofroth 65 eingesetzt. Für den Sammler Hostaflot LIB sind 100 g/t mit 100 g/t Hostaflot Flotanol C7 ausreichend, während 300 g/t Hostaflot M91 mit 100 g/t Schäumer für eine erfolgreiche Flotation notwendig sind. Die Ergebnisse der beiden Sammler mit den besten Resultaten sind in Abbildung 44 und Abbildung 45 dargestellt. Zu beachten ist bei den Graphiken, dass sich eine Flotation nun in ein Pb-Flotat und ein Zn-Flotat unterteilt. Die jeweilige Konzentration der regelnden Reagenzien ist unter der Flotatbezeichnung aufgeführt.

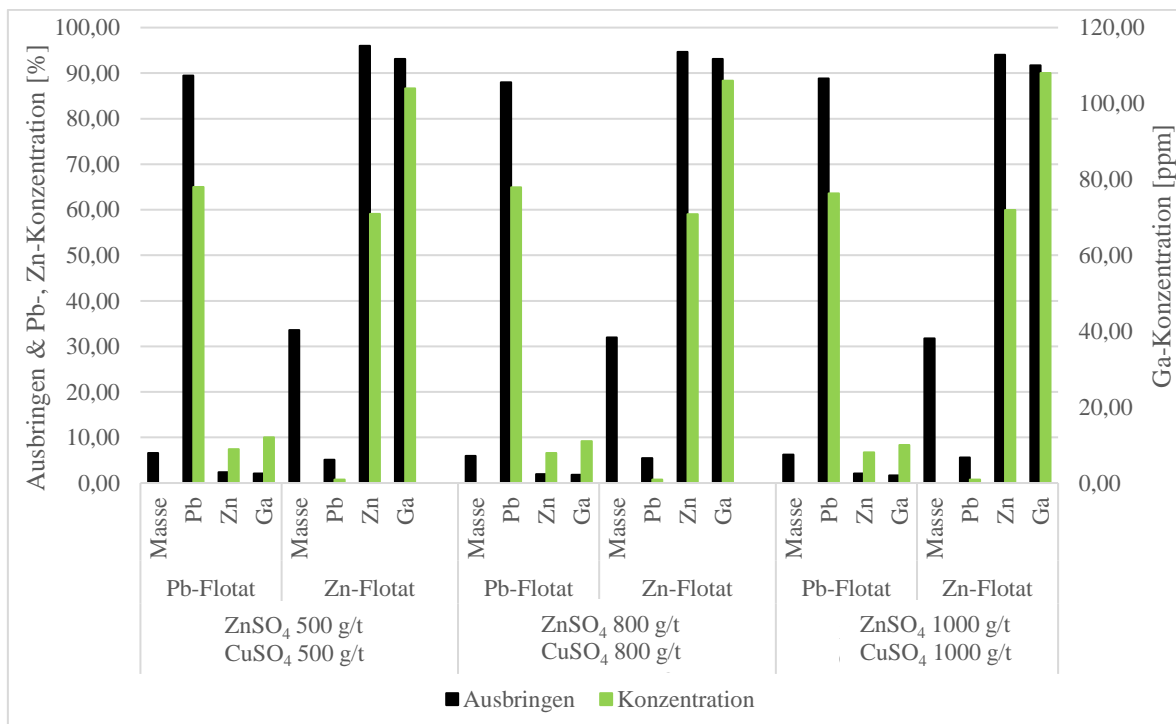


Abbildung 44: Ausbringen und Konzentrationen für den Einsatz eines Zinkdrückers mit Sammler Aero 3477 mit Schäumer Aerofroth 65 (Material: 500 W; pH-Wert: 8,4; Pb-Stufe:  $c_{\text{Sammler}}$ : 50 g/t;  $c_{\text{Schäumer}}$ : 50 g/t; Zn-Stufe:  $c_{\text{Sammler}}$ : 200 g/t;  $c_{\text{Schäumer}}$ : 50 g/t;  $t_{\text{Kond}}$ : 5 min,  $v_{\text{Kond}}$ : 6,02 m s<sup>-1</sup>;  $v_{\text{Flotation}}$ : 5,24 m s<sup>-1</sup>;  $\dot{V}_B$ : 9 L min<sup>-1</sup>; Wasser-Feststoff-Verhältnis: 5:1)

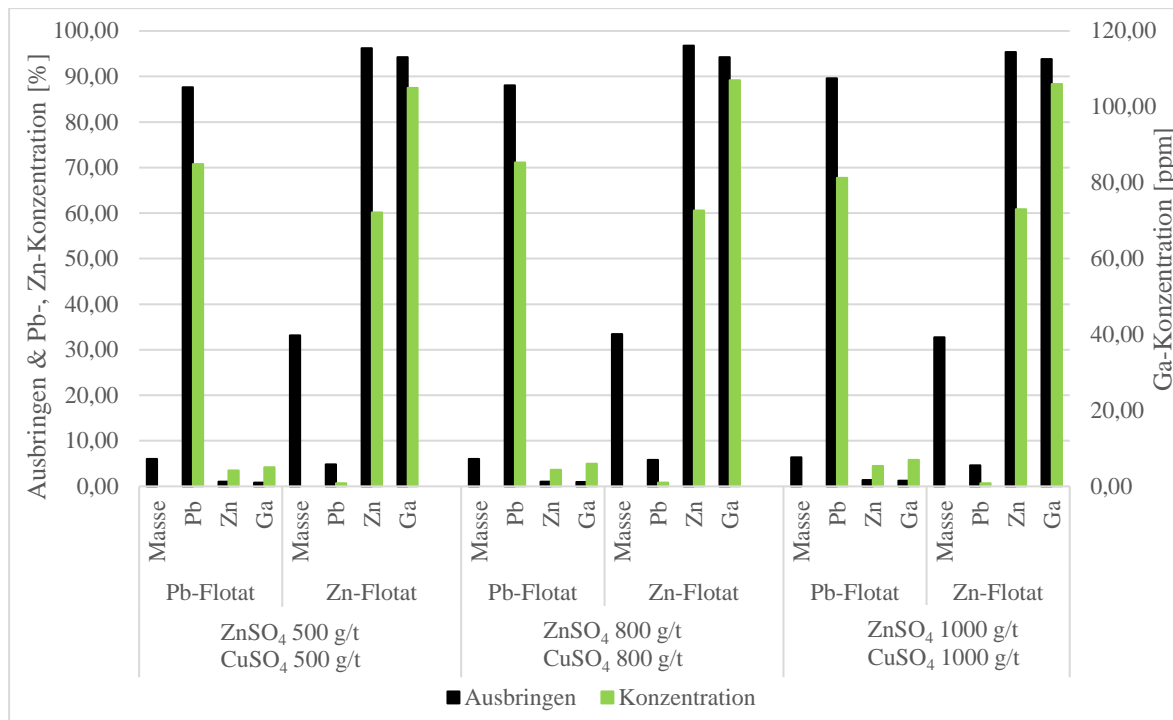


Abbildung 45: Ausbringen und Konzentrationen für den Einsatz eines Zinkdrückers mit Sammler Hostaflot M91 mit Schäumer Hostaflot C7 (Material: 500 W; pH-Wert: 8,4; Pb-Stufe:  $c_{\text{Sammler}}$ : 50 g/t;  $c_{\text{Schäumer}}$ : 50 g/t; Zn-Stufe:  $c_{\text{Sammler}}$ : 300 g/t;  $c_{\text{Schäumer}}$ : 100 g/t;  $t_{\text{Kond}}$ : 5 min,  $v_{\text{Kond}}$ : 6,02 m s<sup>-1</sup>;  $v_{\text{Flotation}}$ : 5,24 m s<sup>-1</sup>;  $\dot{V}_B$ : 9 L min<sup>-1</sup>; Wasser-Feststoff-Verhältnis: 5:1)

Wie aus Abbildung 44 und Abbildung 45 hervorgeht, kann in der zweistufigen Flotation unter Einsatz von jeweils 500 g/t Drücker und Beleber ein hochwertiges Blei- und Zinkkonzentrat hergestellt werden. Im Bleiflotat werden rund 90 % des Gesamtbleis bei einer Konzentration von 65 % (Aero 3477) bzw. 70 % (Hostaflot M91) ausgebracht. Die Ausbringen von Zink und Gallium liegen in Abbildung 44 bei jeweils 2 %, jene in Abbildung 45 bei  $\leq 1$  %. Auch die Konzentrationen der beiden Elemente weisen in Abbildung 45 in etwa die Hälfte auf.

In das Zinkflotat gelangen für beide Sammler 33 % der Masse, 96 % des Zinks und dazu korrelierend etwa 93 % des Galliums. Die Zinkkonzentration des Konzentrats liegt bei rund 60 % und damit nahe am erreichbaren Maximum von ca. 67 % Zink für den Wertstoffträger Zinkblende. Eine deutlich höhere Anreicherung ist nicht realisierbar, da sich das Konzentrat nicht ausschließlich aus Zink, sondern zusätzlich noch zu etwa einem Drittel aus Schwefel zusammensetzt (vgl. Kapitel 3.3.1). Gallium erzielt Konzentrationen von 105 ppm. Als Fehlastrag befinden sich etwa 5 % des Bleis mit Gehalten von unter 1 % im Zinkkonzentrat.

Eine Erhöhung der drückenden und aktivierenden Reagenzien hat keine signifikanten Verbesserungen zur Folge, weder für die Konzentration noch für das Wertstoffausbringen. Daraus lässt sich schließen, dass mit einer Konzentration der regelnden Reagenzien von

jeweils 500 g/t die gesamte Zinkblende gedrückt und auch wieder aktiviert werden kann. Aus diesem Grund ist die Erhöhung der Zinksulfat- und Kupfersulfatkonzentration nicht sinnvoll. Eine Herabsetzung von Drücker und Beleber auf unter 500 g/t hat gezeigt, dass die Ausbringen stark abfallen und somit das Procedere nicht zielführend ist.

Wichtige Kriterien bei der Auswahl der Reagenzien sind die (Fehl-)Ausbringen und somit die Reinheit der beiden Flotationskonzentrate sowie die Restkonzentrationen im Flotationsrückstand. Werden die beiden Ergebnisse mit 500 g/t Drücker und Beleber verglichen, so kann festgestellt werden, dass die Verunreinigungen, sowohl im Blei- als auch im Zinkflotat bei der Versuchsdurchführung mit Aero 3477 größer sind als bei jener mit Hostaflot M91. Ein Eintrag von Zinkblende in das Blei-Flotat und andersherum kann nicht gänzlich verhindert werden, da wie bereits ausgeführt, noch Verwachsungen zwischen Bleiglanz und Zinkblende vorliegen. Mit den durchgeführten Untersuchungen können keine Aussagen darüber getroffen werden, inwieweit diese Verwachsungen von den regelnden Reagenzien gedrückt und aktiviert werden.

Auf Grund dieser Ergebnisse eignet sich die 2-stufige Flotation mit dem Sammler Hostaflot M91 und Schäumer Hostaflot Flotanol C7 mit einer Drücker- und Beleberkonzentration von 500 g/t am besten für die nachfolgenden hydrometallurgischen Untersuchungen. Im Folgenden werden weitere wichtige Aussagen über den Einflussfaktor der Konditionierungszeit der Reagenzien sowie zum Flotationsverhalten der Wertminerale in Abhängigkeit der Zeit mit unterschiedlichen Sammlern getestet.

#### *6.3.1.4 Variation der Sammler-Konditionierungszeit*

Die Konditionierungszeit ist ein wichtiger Parameter, der Einfluss auf den Prozess der Flotation nimmt, denn wenn die Konditionierungszeit der Reagenzien zu kurz gewählt wird, haben diese nicht ausreichend Zeit sich an die jeweiligen Mineraloberflächen anzulagern, was ein zu geringes Wertstoffausbringen mit sich bringt. Wird die Konditionierungszeit zu lange gewählt, kann es zu mannigfaltigen Wechselwirkungen zwischen den Reagenzien oder zwischen Trübebestandteilen und den Reagenzien kommen. Darüber hinaus ist nicht auszuschließen, dass eine Änderung des Trübemilieus stattfindet, wie beispielsweise die Änderung des pH-Wertes oder das Löseverhalten bestimmter Ionen.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Variation der Konditionierungszeit des Sammlers Hostaflot M91 sind in Abbildung 46 aufgeführt.

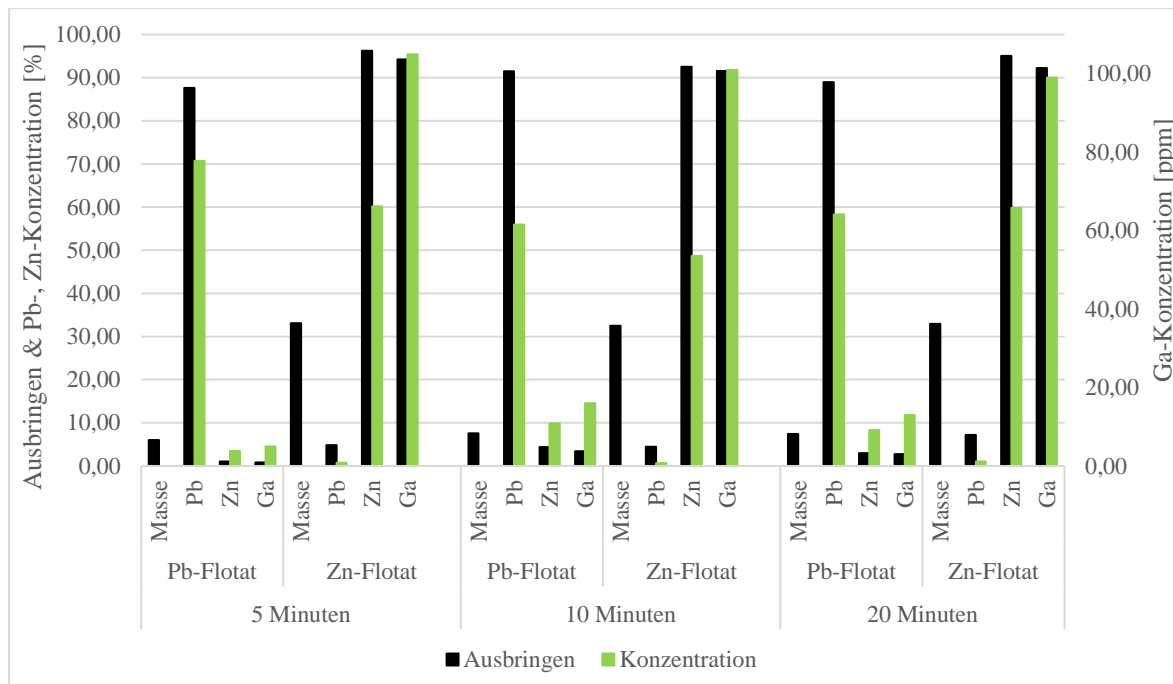


Abbildung 46: Ausbringen und Konzentrationen der Variation der Sammlerkonditionierungszeit für Hostaflot M91 mit Schäumer Flotanol C7 (Material: 500 W; pH-Wert: 8,4; Pb-Stufe:  $c_{Drücker}$ : 500 g/t;  $c_{Sammler}$ : 50 g/t;  $c_{Schäumer}$ : 50 g/t; Zn-Stufe:  $c_{Beleber}$ : 500 g/t;  $c_{Sammler}$ : 300 g/t;  $c_{Schäumer}$ : 100 g/t;  $t_{Kond, Rest}$ : 5 min;  $v_{Kond}$ : 6,02 m s<sup>-1</sup>;  $v_{Flotation}$ : 5,24 m s<sup>-1</sup>;  $\dot{V}_B$ : 9 L min<sup>-1</sup>; Wasser-Feststoff-Verhältnis: 5:1)

Wie aus Abbildung 46 hervorgeht, wird mit einer Verlängerung der Konditionierungszeit des Sammlers Aero 3477 von 5 Minuten auf 10 Minuten das Bleiausbringen um etwa 4 % erhöht, was allerdings in kombinierter Betrachtung sowohl mit der Blei- als auch mit der Zinkkonzentration auf einen vermehrten Austrag von Zinkblende in das Bleiflotat zurückzuführen ist. Die Bleikonzentration sinkt von 71 % auf 55 %, während das Zinkausbringen und der Zinkgehalt auf 4,5 % bzw. 10 % ansteigen. Damit korrelierend nehmen diese beiden Werte (identisch für Gallium) im Zinkkonzentrat ab. Ein ähnliches, wenngleich auch nicht so stark ausgeprägtes Verhalten der Wertminerale ist für eine Konditionierungszeit von 20 Minuten zu verzeichnen.

Auf Basis dieser Erkenntnisse wird die folgende Testreihe mit einer Konditionierungszeit von 5 Minuten durchgeführt.

#### 6.3.1.5 Flotationsverhalten der Wertminerale in Abhängigkeit der Zeit

Um Aussagen über das Flotationsverhalten der Wertminerale in Abhängigkeit der Zeit zu treffen, werden nachfolgende Untersuchungen durchgeführt. Dabei werden die Flotationsparameter wie zuvor ermittelt eingestellt. In der Durchführung erfolgt die Änderung, dass das Flotat minütlich abgezogen, separat aufgefangen und auf die Wertstoffe analysiert wird. Das Ergebnis der Zeitreihe für den Sammler Hostaflot M91 ist in Abbildung 47 dargestellt. Die Aufteilung erfolgt wieder in ein Blei- und ein Zinkflotat, wobei diese nun zusätzlich in die minütlichen Zeitintervalle der Schaumgewinnung unterteilt sind.

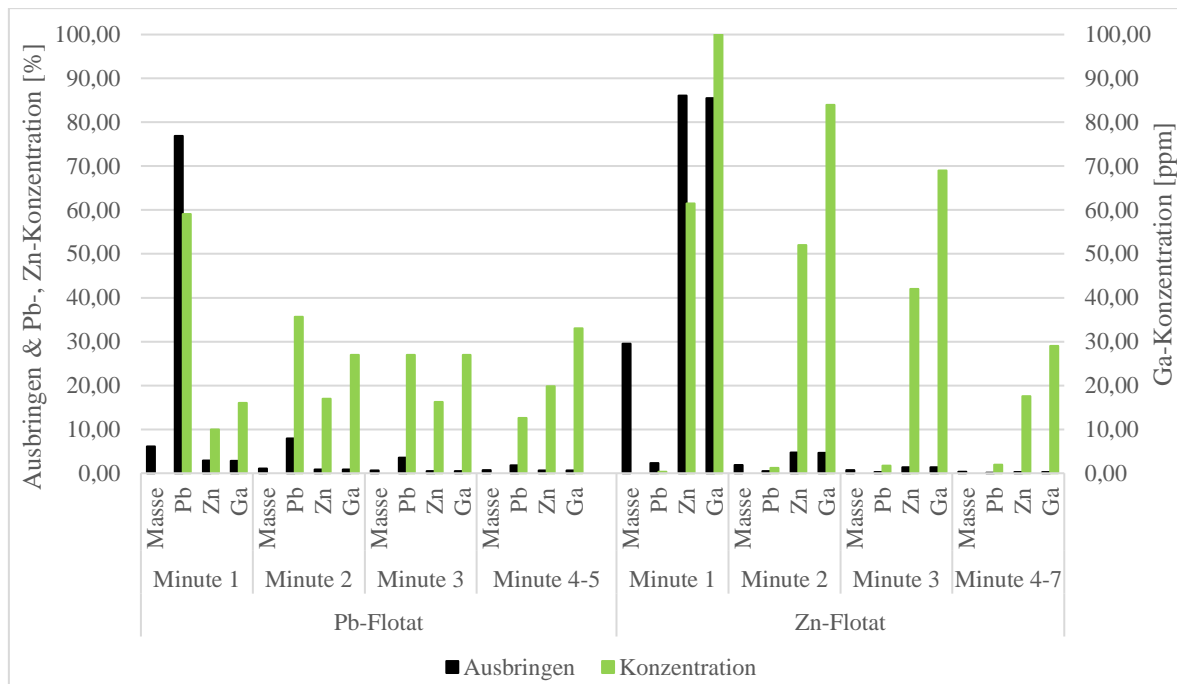


Abbildung 47: Ausbringen und Konzentrationen der Zeitreihe mit Sammler Hostaflot M91 mit Schäumer Flotanol C7 (Material: 500W; pH-Wert: 8,4; Pb-Stufe: cDrucker: 500 g/t; cSammler: 50 g/t; cSchumer: 50 g/t; Zn-Stufe: cBeleber: 500 g/t; cSammler: 300 g/t; cSchumer: 100 g/t; tKond.: 5 min, vKond.: 6,02 m s<sup>-1</sup>; vFlotation.: 5,24 m s<sup>-1</sup>; V<sub>B</sub>: 9 L min<sup>-1</sup>; Wasser-Feststoff-Verhaltis: 5:1)

Wie in Abbildung 47 gut zu erkennen ist, wird der Groteile des Bleis (77 %) bereits in der ersten Minute der Bleiflotation ausgetragen. In Minute zwei fällt das Bleiausbringen mit nur noch knapp 8 % deutlich ab und wird zu Minute 3 bis Minute 5 stetig weniger. Auch die Bleikonzentrationen nehmen mit zunehmender Zeit von anfänglichen 59 % auf 12 % stark ab. Sowohl das Zink- als auch das Galliumausbringen ist mit etwa 2,9 % ebenfalls in Minute 1 der Bleiflotation am höchsten. Bereits in Minute 2 liegen sie unter 1 % und sinken mit fortschreitender Zeit weiter ab. Ein ähnliches Bild zeigt sich für die Flotation der Zinkblende. Auch hier wird in der ersten Minute der Groteile des Zinks (86 %) und damit korrelierend auch des Galliums (85,5 %) als Schaumprodukt ausgetragen, bevor das Ausbringen in den nachfolgenden Minuten (2 bis 7) stark abnimmt.

Als Ergebnis dieser Versuchsreihe kann festgestellt werden, dass die Flotationszeit von 5 Minuten für den Bleiglanz und 7 Minuten für die Gallium-haltige Zinkblende gänzlich ausreichen, um die Wertminerale zu gewinnen. Eine Verlängerung der Flotationszeit würde zu einer Verunreinigung der Flotate durch andere Wertstoffe (im Falle des Bleiflotates) oder aber durch ungewolltes Austragen der Gangart (im Falle des Blei- und Zinkflotates) führen.

#### 6.3.1.6 Untersuchung der Flotationskonzentrate

Die Untersuchung der Flotationsfraktionen, insbesondere der Konzentrate, gibt Aufschluss über die Wirkweise und Effizienz des Flotationsprozesses. Zu diesen Untersuchungen zählt

die Bestimmung der Korngrößenverteilung, aber auch die Betrachtung der jeweiligen Fraktionen mittels MLA. Die Ergebnisse sind nachfolgend beschrieben.

### Korngrößenverteilung

Die Bestimmung der Korngrößenverteilung erlaubt es, Aussagen über die maximal und minimal flotierbare Korngröße zu treffen. Darauf basierend könnte der Zerkleinerungsprozess entweder durch Änderung der Mahlzeit oder aber durch Variation der Mahlkörper und deren Füllungsgrad sowie des Materialfüllungsgrads angepasst werden. Die Resultate der Messung der Korngrößenverteilungen mittels Beugungsspektrometer sind für die zweistufige Flotation mit dem Sammler Hostafлот M91 in Abbildung 48 aufgetragen.

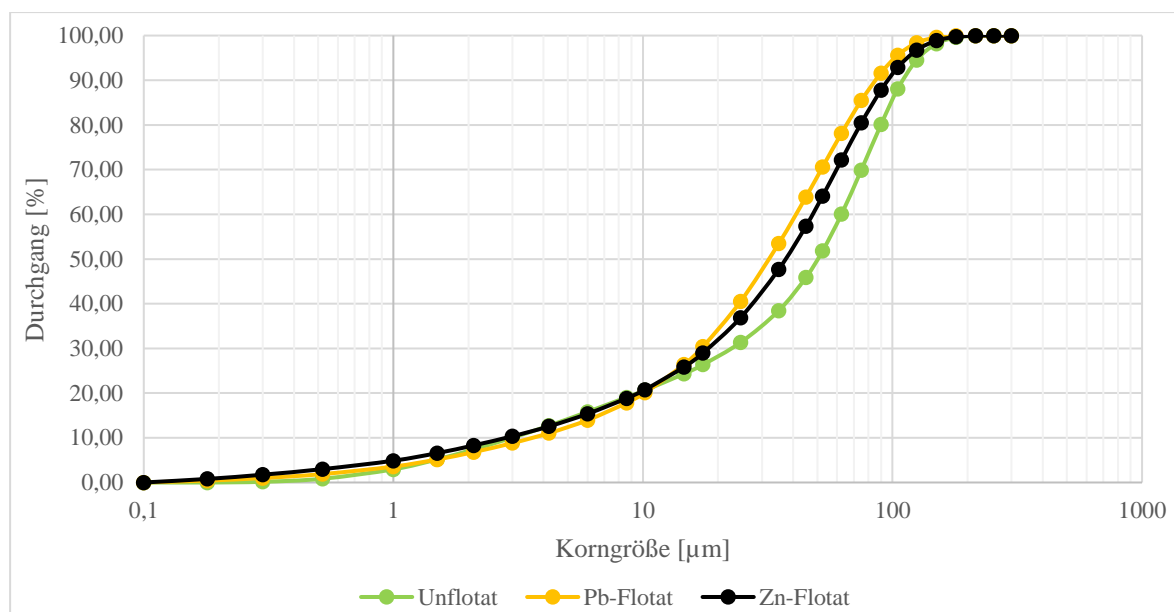


Abbildung 48: Korngrößenverteilung der Fraktionen Pb-Flotat, Zn-Flotat und Unflotat der Flotation mit Sammler Hostafлот M91 und Schäumer Flotanol C7 sowie Zn-Drücker und -Beleber (Material: 500 W; pH-Wert: 8,4; Pb-Stufe:  $c_{Drücker}$ : 500 g/t;  $c_{Sammler}$ : 50 g/t;  $c_{Schäumer}$ : 50 g/t; Zn-Stufe:  $c_{Beleber}$ : 500 g/t;  $c_{Sammler}$ : 300 g/t;  $c_{Schäumer}$ : 100 g/t;  $t_{Kond}$ : 5 min,  $v_{Kond}$ :  $6,02 \text{ m s}^{-1}$ ;  $v_{Flotation}$ :  $5,24 \text{ m s}^{-1}$ ; Wasser-Feststoff-Verhältnis: 5:1)

Wie aus Abbildung 48 zu entnehmen ist, verlaufen die drei Fraktionen Pb-Flotat, Zn-Flotat und Unflotat der zweistufigen Flotation im Bereich  $< 15 \mu\text{m}$  beinahe identisch. In den größeren Korngrößenbereichen spalten sie sich in drei separate Kurven, um sich ab etwa  $150 \mu\text{m}$  wieder zu einer Linie zu vereinen. Weiter ist zu erkennen, dass das Unflotat im Korngrößenbereich zwischen  $15 \mu\text{m}$  und  $150 \mu\text{m}$  am gröſsten vorliegt, das Bleikonzentrat am feinsten. Maximal liegen beide Kurven etwa 20 % auseinander. Auf Grundlage der Durchgangskennlinien lässt sich der Schluss ziehen, dass die Flotation in allen Korngrößenbereichen, nicht nur im „optimalen Bereich“ zwischen  $100 \mu\text{m}$  und  $10 \mu\text{m}$ , sondern auch im Feinstkornbereich  $< 10 \mu\text{m}$  und in den größeren Bereichen ( $> 100 \mu\text{m}$ ) erfolgreich verlaufen ist. Diese Aussage gilt sowohl für das Blei- als auch für das Zinkkonzentrat.



### MLA (Mineral Liberation Analyzer)

Wie bereits aus den chemischen Analysen und Auswertungen den vorherigen Kapiteln zu erkennen ist, sind in den jeweiligen Flotationsfraktionen noch unterschiedlich hohe Anteile an Fremdmineralen enthalten, zumeist wahrscheinlich durch feinkörnige Verwachsungen verursacht. In welchem Umfang und mit welchen Mineralen diese Verwachsungen vorliegen, kann mit Hilfe des Mineral Liberation Analyzers geprüft werden.

In Abbildung 49 bis Abbildung 51 sind die Ergebnisse der Verwachsungsuntersuchungen für das Blei- und Zinkkonzentrat sowie das Unflotat der zweistufigen Flotation mit dem Sammler Hostaflot M91 aufgeführt.

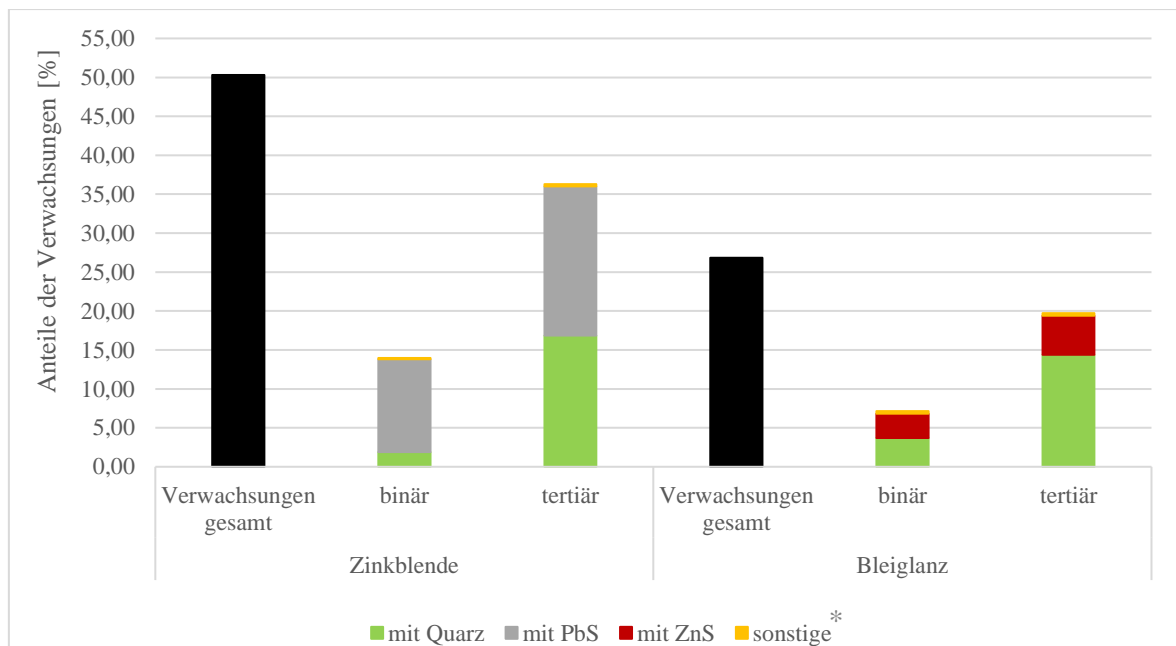


Abbildung 49: Darstellung der Verwachsungsgrade des Pb-Flotates für den Sammler Hostaflot M91 und Schäumer Hostaflot Flotanol C7 mittels MLA (Material: 500W; pH-Wert: 8,4; Pb-Stufe:  $c_{Drücker}$ : 500 g/t;  $c_{Sammler}$ : 50 g/t;  $c_{Schäumer}$ : 50 g/t; Zn-Stufe:  $c_{Beleber}$ : 500 g/t;  $c_{Sammler}$ : 300 g/t;  $c_{Schäumer}$ : 100 g/t;  $t_{Kond,Rest}$ : 5 min;  $v_{Kond}$ :  $6,02 \text{ m s}^{-1}$ ;  $v_{Flotation}$ :  $5,24 \text{ ms}^{-1}$ ; Wasser-Feststoff-Verhältnis: 5:1) (\*  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$ ;  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{Fe}^{2+},\text{Mg},\text{Mn})(\text{CO}_3)_2$ ;  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ )

Das Bleiflotat enthält neben dem dominierenden Bleiglanz Anteile von Zinkblende, welche etwa 50 % Verwachsungen aufweist. Von diesen 50 % Verwachsungen sind 14 % binär und 36 % tertiär verwachsen. Den Großteil der Verwachsungen machen sowohl binär als auch tertiär der Bleiglanz sowie tertiär zusätzlich etwa 17 % Quarz aus. Die hohen Anteile der Verwachsungen der Zinkblende mit dem Bleiglanz erklären, weshalb diese in das Bleikonzentrat und nicht, wie vorgesehen, in das Zinkkonzentrat ausgetragen werden. Die Effekte des Sammlers weisen an dieser Stelle eine größere Wirkung auf als die drückenden Eigenschaften des Zinksulfates. Werden die Verwachsungen des Bleiglanzes betrachtet, so wird festgestellt, dass dieser mit 27 % geringere Gesamtverwachsungen aufweist als die

Zinkblende. 7 % sind binär, 20 % tertiär verwachsen, in der Mehrheit mit Quarz. Doch auch jene mit Zinkblende spiegeln sich in diesem Ergebnis mit 3 % bis 5 % wider.

Identische Untersuchungen für das Zinkflotat sind nachfolgender Abbildung 50 zu entnehmen.

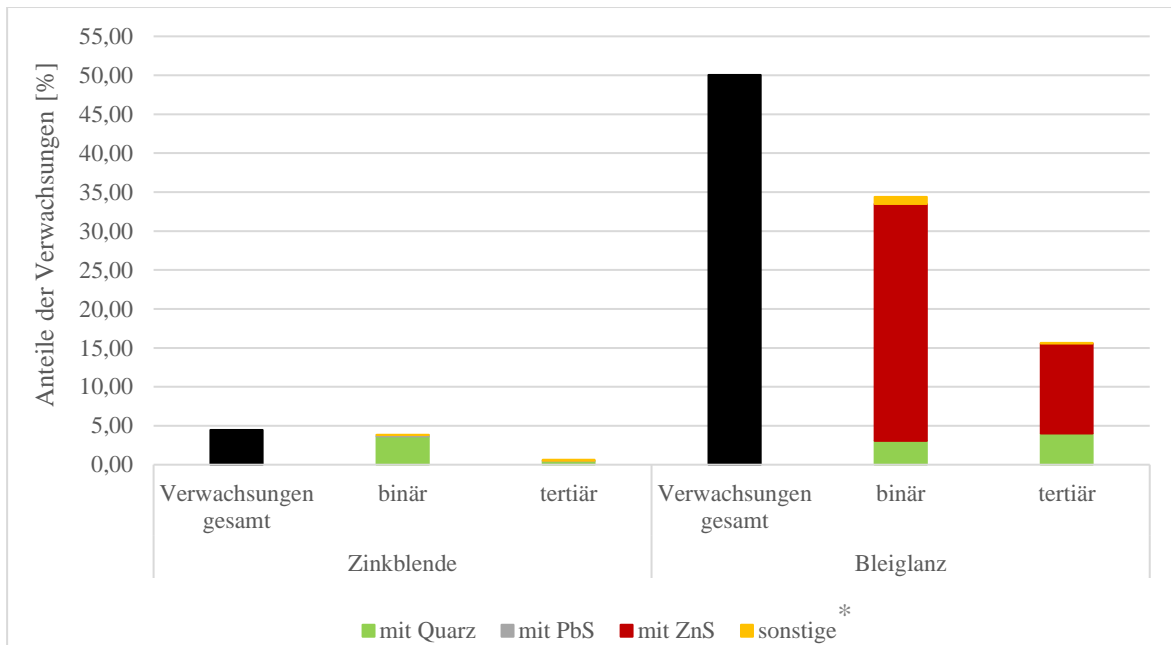


Abbildung 50: Darstellung der Verwachsungsgrade des Zn-Flotates für den Sammler Hostaflot M 91 und Schäumer Hostaflot Flotanol C7 mittels MLA (Material: 500 W; pH-Wert: 8,4; Pb-Stufe: cDrucker: 500 g/t; cSammler: 50 g/t; cSchäumer: 50 g/t; Zn-Stufe: : cBeleber: 500 g/t; cSammler: 300 g/t; cSchäumer: 100 g/t; tKond,Rest: 5 min; vKond.: 6,02 m s<sup>-1</sup>; vFlotation: 5,24 m s<sup>-1</sup>; Wasser-Feststoff-Verhältnis: 5:1) (\* CuFeS<sub>2</sub>, KAl<sub>2</sub>(Si<sub>3</sub>Al)O<sub>10</sub>(OH,F)<sub>2</sub>; CaCO<sub>3</sub>, Ca(Fe<sup>2+</sup>,Mg,Mn)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)

Die im Zinkkonzentrat enthaltene Zinkblende weist lediglich geringe Anteile (4,5 %) an Verwachsungen auf, wobei diese fast ausschließlich mit Quarz vorliegen. Der im Zinkflotat vorliegende Bleiglanz hingegen ist noch zu 50 % verwachsen, sowohl binär als auch tertiär (ca. 30 % binär, 12 % tertiär) mehrheitlich mit Zinkblende. Daraus lässt sich ableiten, in umgekehrter Weise zum Bleikonzentrat, dass für diese Verwachsungen die drückenden Eigenschaften des Zinksulfates in der ersten Stufe stärker wirken als die sammelnden von Hostaflot M91. Dies könnte an der Tatsache liegen, dass die Zinkblende flächenmäßig dem Bleiglanz überlegen ist und somit die Adsorptionsfläche für den Drucker größer ist als für den Sammler.

Des Weiteren finden sich in folgender Abbildung 51 die MLA-Untersuchungen für das zu Abbildung 49 und Abbildung 50 zugehörige Unflotat, welches noch geringe Restkonzentrationen an Blei und Zink aufweist.

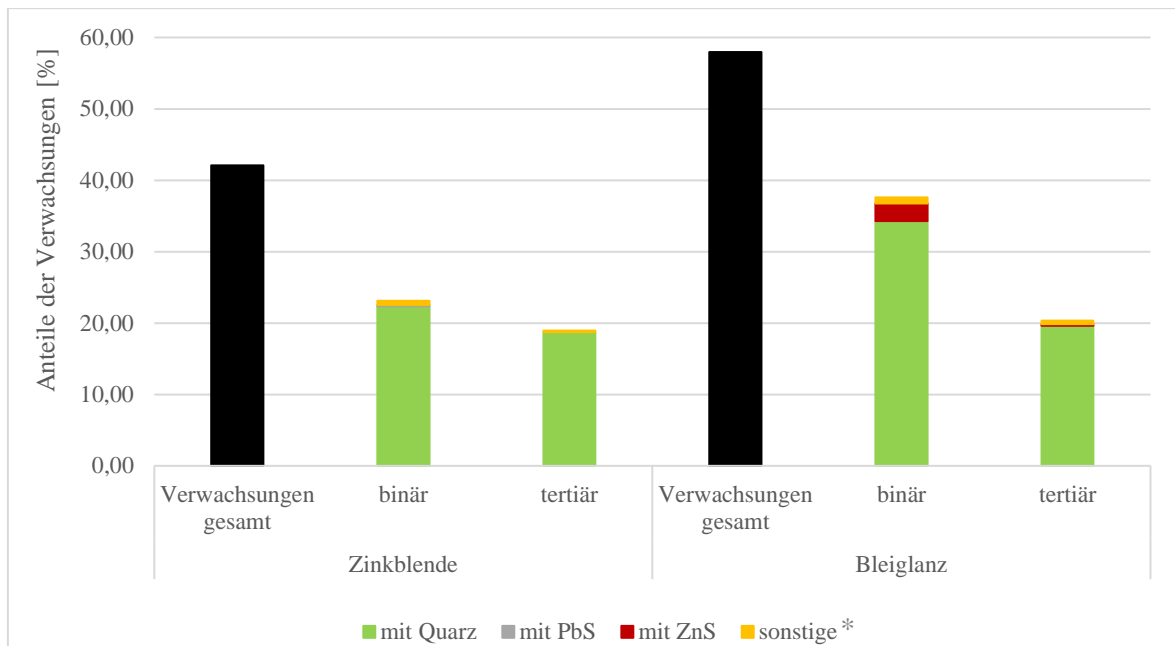


Abbildung 51: Darstellung der Verwachsungsgrade des Unflotates für den Sammler Hostaflot M 91 und Schäumer Hostaflot Flotanol C7 mittels MLA (Material: 500 W; pH-Wert: 8,4; Pb-Stufe:  $c_{Drucker}$ : 500 g/t;  $c_{Sammler}$ : 50 g/t;  $c_{Schäumer}$ : 50 g/t; Zn-Stufe:  $c_{Beleber}$ : 500 g/t;  $c_{Sammler}$ : 300 g/t;  $c_{Schäumer}$ : 100 g/t;  $t_{Kond, Rest}$ : 5 min;  $v_{Kond.}$ :  $6,02 \text{ m s}^{-1}$ ;  $v_{Flotation}$ :  $5,24 \text{ m s}^{-1}$ ; Wasser-Feststoff-Verhältnis: 5:1) (\*  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$ ;  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$ ;  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ )

Wie Abbildung 51 verdeutlicht, weist die im Unflotat enthaltene Zinkblende zu 42 % Verwachsungen auf, 23 % davon binär, 19 % tertiär. Der Großteil dieser Zinkblende liegt in Verbindung mit Quarz vor, was das Zurückbleiben im Unflotat erklärt. Ein ähnliches Bild ergibt sich bei der Betrachtung des Bleiglanzes. Dieser weist jedoch etwa 15 % mehr Gesamtverwachsungen auf, wobei auch hier Quarz sowohl binär als auch tertiär dominiert. Geringe Anteile (2,5 %) sind zusätzlich noch mit Zinkblende verwachsen.

### 6.3.2 Beste Ergebnisse der Flotation des Blei-Zink-Erzes 700 West

Für das Pb-Zn-Erz aus dem Querschlag 700 West werden identische Versuchsreihen wie für die Großprobe 500 West durchgeführt. Diese beinhalten sowohl das Sammlerscreening, die Variation der Sammlerkonzentration als auch den Einsatz von Zink- und Kupfersulfat, bis hin zur Variation der Konditionierungszeit. Auf Grund der ähnlichen Zusammensetzung sind keine erheblichen Unterschiede während der Flotation zu erwarten, was durch die besten Ergebnisse und deren Flotationsparameter in Abbildung 52 verifiziert werden kann.

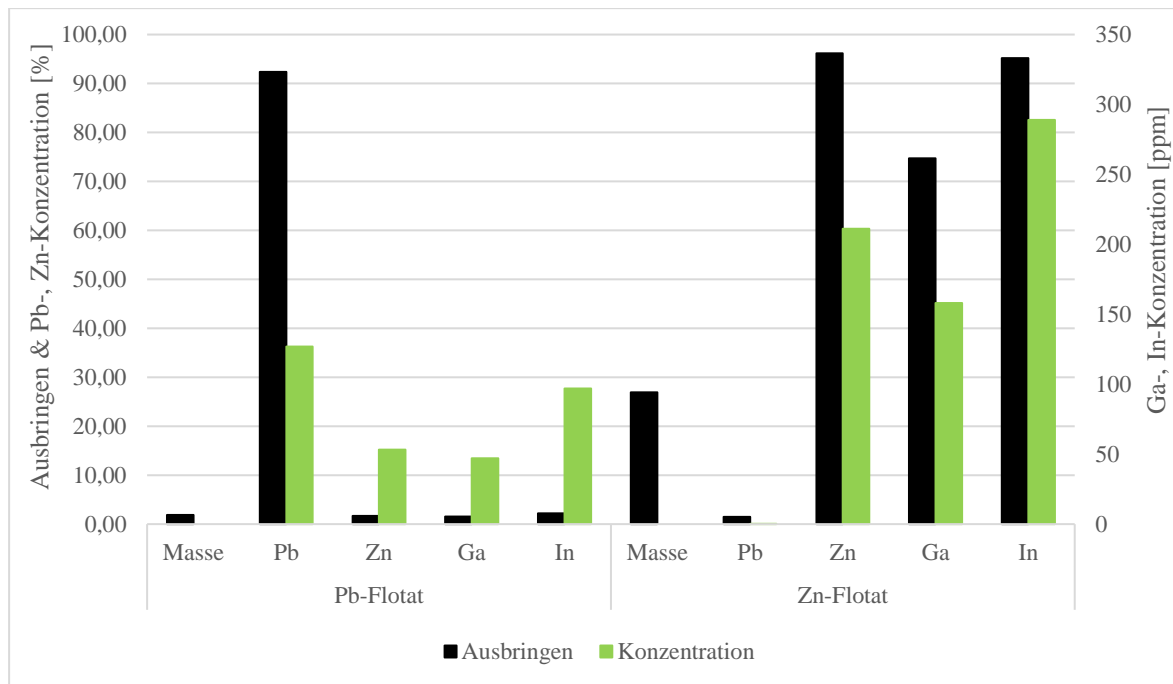


Abbildung 52: Beste Ergebnisse (Ausbringen und Konzentrationen) für die flotative Aufbereitung des Pb-Zn-Erzes Querschlag 700 West mit Sammler Hostaflot M91 und Schäumer Hostaflot C7 (pH-Wert: 8,5; Pb-Stufe:  $c_{\text{Drücker}}$ : 500 g/t;  $c_{\text{Sammler}}$ : 200 g/t;  $c_{\text{Schäumer}}$ : 100 g/t; Zn-Stufe:  $c_{\text{Beleber}}$ : 500 g/t;  $c_{\text{Sammler}}$ : 200 g/t;  $c_{\text{Schäumer}}$ : 100 g/t;  $t_{\text{Kond}}$ : 10 min,  $v_{\text{Kond}}$ : 6,02 m s<sup>-1</sup>;  $v_{\text{Flotation}}$ : 5,24 m s<sup>-1</sup>;  $\dot{V}_B$ : 9 L min<sup>-1</sup>; Wasser-Feststoff-Verhältnis: 5:1)

Durch die zweistufige Flotation werden unter 2 % der gesamten Massen in das Pb-Flotat ausgebracht. Dennoch beträgt das Bleiausbringen etwa 92 %, während sich der Bleigehalt auf 36 % beläuft. Die Ausbringen an Zink, Gallium und Indium liegen zwischen 1,5 % und 2,2 %. Die Konzentrationen der genannten Metalle weisen für Zink einen Wert von 15 %, für Gallium 47 ppm und für Indium 97 ppm auf. Der Austrag an Gallium und Indium ist auf die fehlausgetragene Zinkblende in das Bleiflotat zurückzuführen. Um einen solchen Fehlaustrag wegen zu feiner Verwachsungen zwischen der Zinkblende und dem Bleiglanz auszuschließen, werden Flotationsuntersuchungen mit feiner aufgemahlenem Erz (Stabmahlung bei gleichen Parametern wie in Tabelle 15 zu finden, Mahldauer 20 Minuten und 30 Minuten, zugehörige KGV vgl. Abbildung 33) durchgeführt. Diese Untersuchungen zeigen jedoch keinerlei Verbesserung des Flotationsverhaltens bezüglich eines verminderten Zinkausbringens in das Bleikonzentrat. Eine Verringerung der Sammlerkonzentration der Bleistufe hat eine ganzheitliche Abnahme der Wertstoffe, also auch des Bleis, zu Folge, weshalb sowohl auf eine längere Mahlzeit als auch auf eine reduzierte Reagenzienzugabe für die Bleiflotation verzichtet wird.

Das Zinkkonzentrat nimmt einen prozentualen Anteil von etwa 27 % der Gesamtmasse ein. In dieses Konzentrat werden zielführend über 95 % des Zinks und des Indiums ausgebracht. Für Gallium liegt das Ausbringen um etwa 20 % niedriger. Das in der vorherigen Stufe konzentrierte Blei ist mit geringen 1,5 % im Zinkflotat vertreten. Die Konzentration

des Hauptmetalls Zink erreicht auch hier mit 60 % beinahe das Maximum. Die Indiumkonzentration korreliert eindeutig mit jener des Zinks. Für beide Metalle wird ein Anreicherungsfaktor von 3,2 bis 3,5 erzielt. Für Gallium liegt dieser bei 2,4, was der Konzentration (158 ppm) und somit auch dem geringeren Ausbringen geschuldet ist. Eine Steigerung des Galliumausbringens ist mit den durchgeführten Optimierungsschritten nicht möglich. Dies lässt den Schluss zu, dass sich das HT-Metall nicht nur wegen seines chalkophilen Charakters in der Zinkblende anreichert, sondern auch durch seinen lithophilen Charakter in die silikatische Matrix eingebunden vorliegt und somit nicht in eines der beiden Konzentrate ausgetragen wird, sondern in den Bergen zurückbleibt. Eine Möglichkeit besteht in der Substitution von Aluminium durch Gallium im Feldspat Albit. Dieser kann zwar auch in den Proben des Querschlags 500 West in geringen Mengen nachgewiesen werden. Der Gehalt des Albits in 700 West könnte jedoch jenen aus 500 West übersteigen, so dass sich das Gallium dort vermehrt einlagert.

#### **6.4 Atmosphärische Laugung und ionenselektive Trennung mittels Ionenaustauscher**

Im Hinblick auf die Abtrennung der HT-Metalle Gallium und Indium sind nur die Zinkkonzentrate relevant. Eine hydrometallurgische Aufbereitung von Bleikonzentraten ist weder einfach darstellbar noch bezüglich der Fragestellung dieser Arbeit von Bedeutung. Hier wäre der direkte Einsatz in der Pyrometallurgie mit Gewinnung von Blei und Silber zu wählen. Aus diesem Grund werden die generierten Zinkkonzentrate in einem ersten Verfahrensschritt einer Röstung zugeführt, um die hydrometallurgische Verarbeitung zu verbessern. Anschließend folgen Untersuchungen zur schwefelsauren Laugung unter Atmosphärendruck, um sowohl das Zink als auch die Sondermetalle Indium und Gallium in Lösung zu bringen. Die apparativ einfachere atmosphärische Laugung nach Rösten wird den alternativen Verfahren des Albion-Prozesses und der Drucklaugung (beschrieben in Kapitel 4.6.1) vorgezogen, da eine verlässliche Umsetzung des Albion-Prozesses im Labormaßstab im Hinblick auf reproduzierbare Upscale-Untersuchungen schwierig ist. Die Drucklaugung ist durch den Einsatz von reinem Sauerstoff, hochkonzentrierter Säure sowie dem Aufbringen von hohen Drücken und Temperaturen ein energie- und kostenintensiver sowie apparatetechnisch aufwendiger Prozess und wird in der Regel nur eingesetzt, wenn über die drucklose Laugung keine zufriedenstellenden Ergebnisse erzielt werden können.

Nach der atmosphärischen Laugung der Konzentrate aus den Querschlägen 500 West und 700 West werden die Lösungen im Hinblick auf eine ionenselektive Trennung von Indium und Gallium gegenüber Zink mittels Ionenaustauscher untersucht.

#### **6.4.1 Ergebnisse des Röstens und der atmosphärischen Laugung der generierten Zinkkonzentrate 500 West**

In diesem Kapitel wird der Erfolg der Röstung an Hand einer thermogravimetrischen Analyse, einer Röntgendiffraktometeranalyse sowie einer chemischen Analyse überprüft. Des Weiteren werden die Versuchsreihen der atmosphärischen Laugung der Zinkkonzentrate 500 West und deren Ergebnisse dargestellt.

##### *6.4.1.1 Rösten der generierten Zinkkonzentrate 500 West zur Verbesserung der hydrometallurgischen Verarbeitung*

Auf Grund der stabilen Gitterstruktur von Sulfiden kann die atmosphärische Laugung von Zinkblende Schwierigkeiten bereiten, weshalb in der Praxis das Konzentrat oftmals vor der Laugung geröstet wird. Auch wird das Konzentrat vor der hydrometallurgischen Verarbeitung einer Ultrafeinmahlung zugeführt, um auf diese Weise die Reaktivität mit dem Laugungsmittel zu erhöhen. Nach [9] hat das Konzentrat nach der Ultrafeinmahlung einen idealen  $x_{80}$ -Wert von 10  $\mu\text{m}$  - 12  $\mu\text{m}$ . Um einen Vergleich zur Verarbeitung der vorliegenden Zinkkonzentrate anstellen zu können, werden die nachfolgenden Untersuchungen sowohl mit dem ungemahlenen Zinkflotat als auch mit ultrafeingemahlenem Flotat aus einer Labor-Scheibenschwingmühle durchgeführt. In der Industrie wird die Ultrafeinmahlung in der Regel mit Hilfe von Rührwerkskugelmøhlen realisiert, diese stand für diese Untersuchungen jedoch nicht zur Verfügung. Aus Abbildung 53 ist die Korngrößenverteilung des Zinkkonzentrates nach der Flotation und nach der Ultrafeinmahlung zu entnehmen.

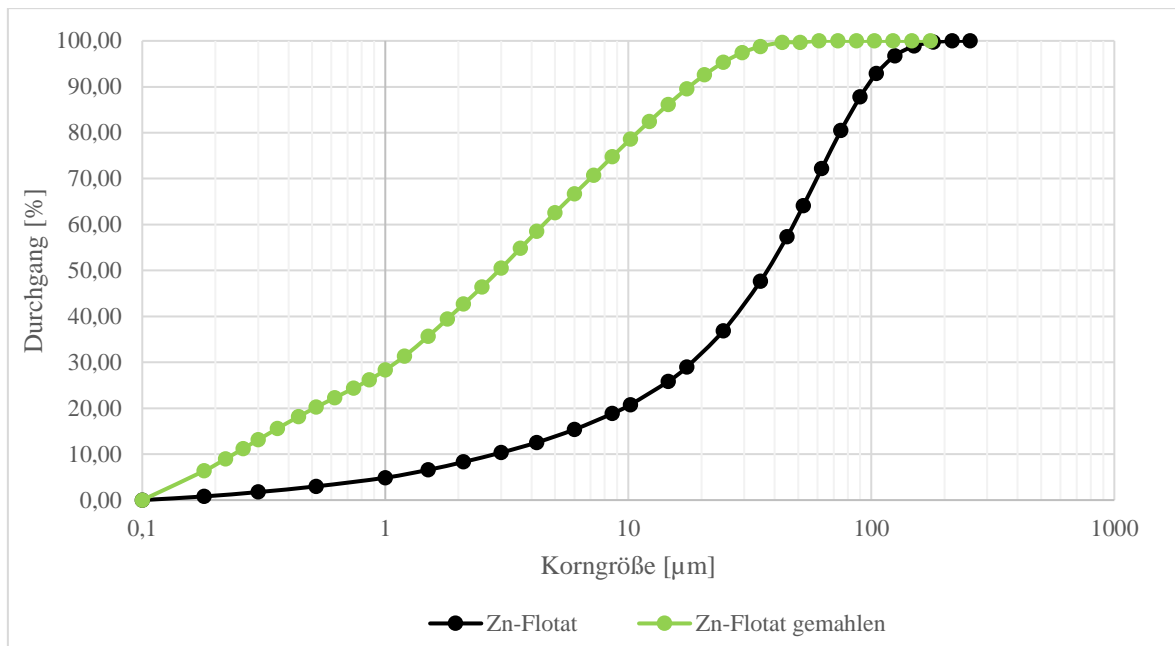


Abbildung 53: Korngrößenverteilungen des ungemahlene Zinkflotates 500 W und des gemahlene Zinkflotates 500 W für die hydrometallurgische Verarbeitung

Wie aus Abbildung 53 ersichtlich ist, weist das ungemahlene Zinkflotat einen  $x_{80}$ -Wert von 75 µm und einen  $x_{20}$ -Wert von 10 µm auf; zusätzlich verläuft die Kurve annähernd in typischer S-Form. Das gemahlene Zinkflotat besitzt einen  $x_{80}$ -Wert von etwa 11 µm, was exakt die Anforderungen von [9] erfüllt sowie einen  $x_{20}$ -Wert von 0,5 µm. Im Gegensatz zum Ausgangskonzentrat entspricht der Verlauf der Korngrößenverteilung eher einer Geraden als einer S-förmigen Kurve.

Sowohl das ungemahlene als auch das gemahlene Zinkkonzentrat werden einer thermogravimetrischen Analyse (TGA) unterzogen, um Aussagen über das Röstverhalten treffen zu können. Hierbei werden die Konzentrate in einem Ofen in gleichmäßigen Zeitintervallen um 5 °C aufgeheizt und gleichzeitig die Massenänderung der Probe pro Zeit aufgenommen. Eigene Rechnungen ergeben, dass bei der Umwandlung von reinem Zinksulfid in Zinkoxid ein Massenverlust von etwa 16,5 % zu erwarten ist. Die Resultate dieser thermogravimetrischen Analysen sind in Abbildung 54 dargestellt.

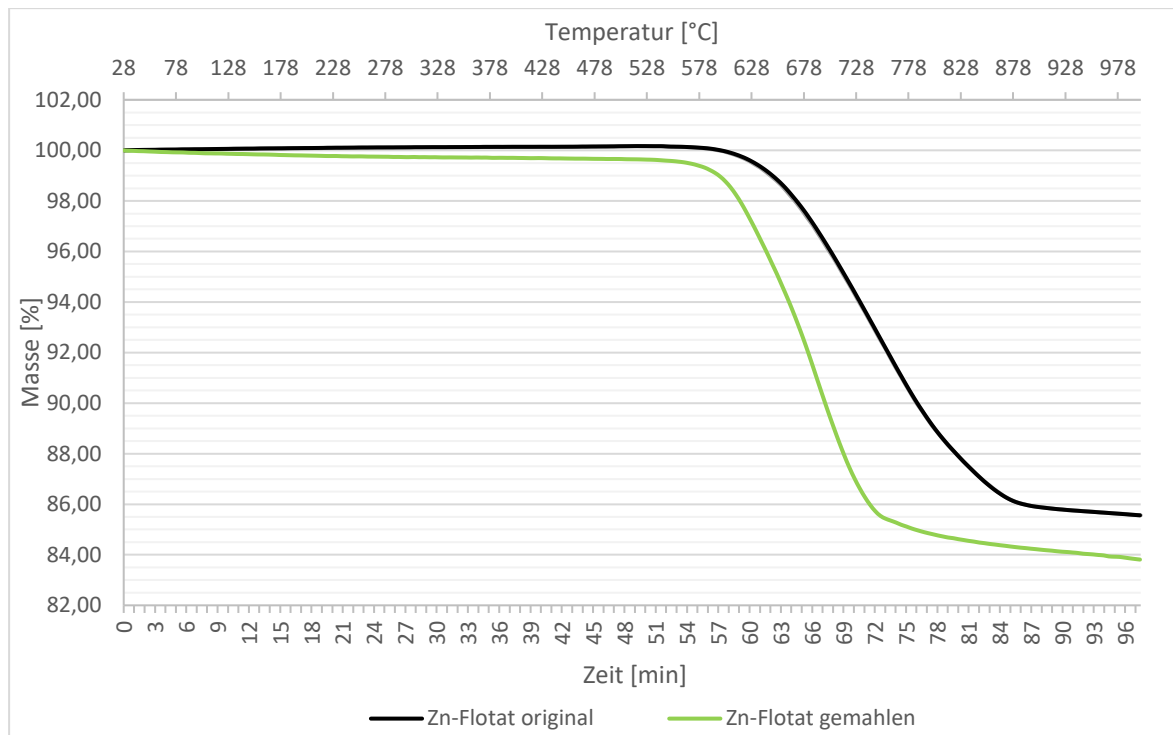


Abbildung 54: Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse des ungemahlenden und des gemahlenden Zinkflotates, 500 W

Wie Abbildung 54 zeigt, bleibt die Masse beider Zinkkonzentrate bis zu einer Temperatur von etwa 600 °C relativ konstant. Ab 600 °C aufwärts beginnt eine deutliche Abnahme des Probengewichts, was auf die Umsetzung des Zinksulfids in Zinkoxid hinweist. Ebenso gut ist zu erkennen, dass die Gewichtsabnahme des gemahlenden Konzentrates schneller abläuft als jene des originalen und bereits nach 71 Minuten bzw. etwa 750 °C abflacht. Für das originale Flotat beginnt dieser Bereich erst nach 84 Minuten respektive 875 °C. Die finale Massenabnahme bei einer Temperatur von 1.000 °C beträgt für das ultrafeine Konzentrat 16,19 %, jene für das ungemahlene Flotat 14,44 %. Beide Werte liegen im Bereich des errechneten Massenverlusts, welcher ein reines Zinksulfidkonzentrat voraussetzt. In der Praxis können jedoch noch geringe Anteile an Bleiglanz, Eisen als Substituent sowie Gangart im Konzentrat enthalten sein.

Neben dem Vergleich der berechneten und realen Gewichtsabnahme des Konzentrates nach der Röstung wird die Umsetzung von Zinksulfid in Zinkoxid mit Hilfe einer RDA-Untersuchung überprüft. Die dazugehörigen Ergebnisse sind in nachfolgender Abbildung 55 dargestellt.



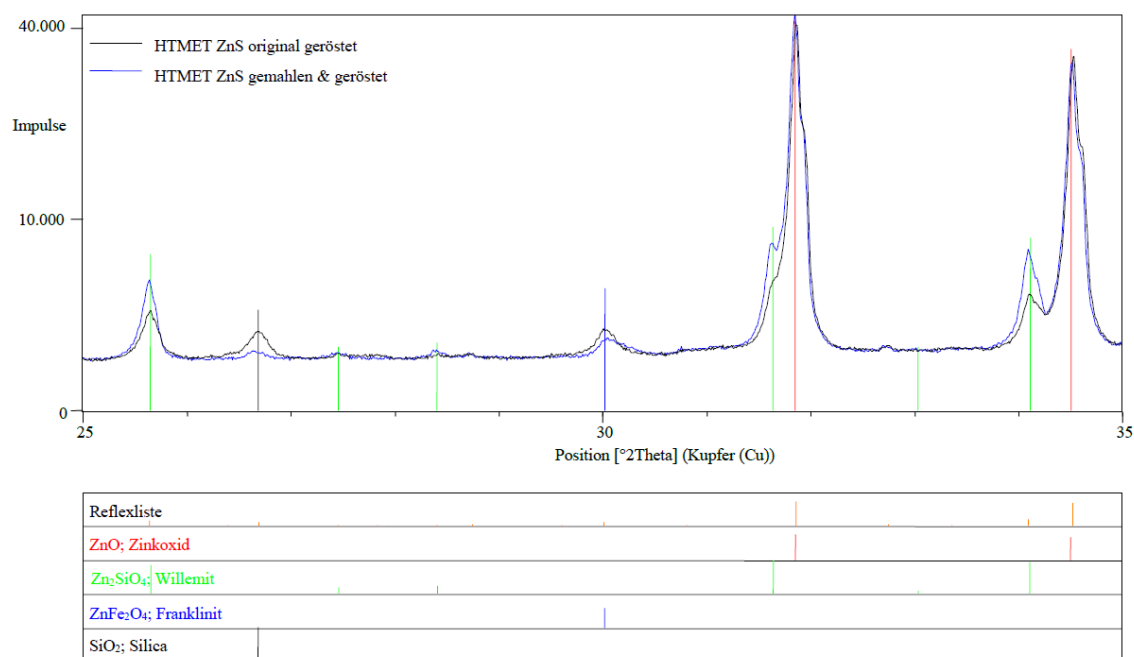


Abbildung 55: RDA-Aufnahme der zwei gerösteten Zinkkonzentrate, 500 W

Wie die Aufnahme der RDA zeigt, liegt in beiden thermisch behandelten Konzentraten überwiegend Zinkoxid (in Rot dargestellt) vor. Des Weiteren finden sich geringe Anteile an Willemitt (grün), Franklinit (blau) und Quarz (schwarz) in der Probe, welche durch die geringeren Mengen jedoch nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Ein weiteres Indiz für einen gelungenen Röstvorgang ist die Steigerung der Wertmetallkonzentrationen durch die Umsetzung der Sulfide zu Oxiden. Die Überprüfung dieses Nachweises ist in Tabelle 23 aufgeführt.

Tabelle 23: Vergleich der Wertstoffgehalte des Zinkkonzentrates 500 W vor und nach dem Röstprozess

	Pb	Zn	Ga
	[ppm]	[%]	[ppm]
Vor Rösten	1.700	60,18	105
Nach Rösten	5.477	75,59	117

Wie aus Tabelle 23 hervorgeht, steigt der Bleigehalt durch den Röstvorgang von 1.700 ppm auf 5.477 ppm, jener des Zinks von rund 60 % auf 75,59 % und damit um 25 % sowie der Galliumkonzentration von 105 ppm auf 117 ppm und somit um 11 % an.

Auf Grund der Ergebnisse aus der TGA, der RDA-Aufnahmen sowie der Konzentrationssteigerungen kann das Rösten des Zinkblendekonzentrates aus der Flotation für beide betrachteten Korngrößenverteilungen als erfolgreich angesehen werden. Mit dem gerösteten Material können nun die anschließenden Untersuchungen zur Laugung durchgeführt werden.

#### 6.4.1.2 Laugung der Flotationskonzentrate 500 West

Die hydrometallurgische Weiterverarbeitung der Konzentrate erfolgt nach der erfolgreichen Röstung sowohl in der Originalkorngröße als auch ultrafein gemahlen, um die Notwendigkeit der Ultrafeinmahlung zu überprüfen. Durch den vorherigen Verfahrensschritt des Röstens können die nachfolgenden Laugungen unter Atmosphärendruck durchgeführt werden. Hierbei liegt der Fokus auf der industriell eingesetzten schwefelsauren Laugung, welche in der Regel mit verdünnter Schwefelsäure praktiziert wird. Da dieser Verfahrensschritt in der Praxis ein bekannter Prozess ist, der erfolgreich durchgeführt wird, liegt der Fokus auf der Erzielung eines bestmöglichen Aufschlusses der vorliegenden Konzentrate für die nachfolgenden Untersuchungen der ionenselektiven Trennung.

Ziel der hydrometallurgischen Weiterverarbeitung der generierten Zinkkonzentrate ist das möglichst vollständige in Lösung bringen des Zinks und des darin eingebundenen Galliums. Die im Flotat enthaltenen Verunreinigungen an Blei, Kupfer und Eisen sowie Restkonzentrationen an Gangart sollen hingegen im Rückstand verbleiben. Die Zink-Gallium-Lösung stellt anschließend die Grundlage für die Untersuchungen mit den Ionenaustauscherharzen dar.

Die in den Versuchsreihen untersuchten Laugungsparameter sind in nachfolgender Abbildung 56 graphisch dargestellt. Diese werden sowohl für das Material mit der Originalkorngröße als auch für das ultrafein gemahlene Konzentrat angewandt.

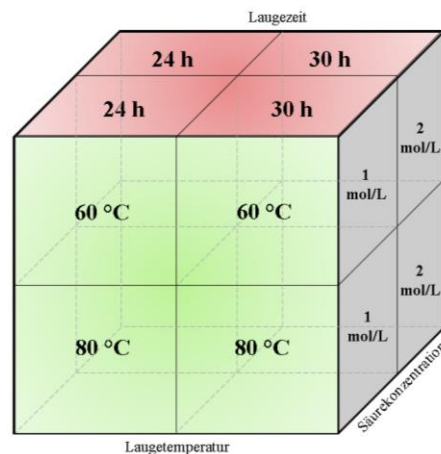


Abbildung 56: Graphische Darstellung der Laugungsparameter für Feststoffkonzentrationen von 100 g/L und 200 g/L des Materials 500 W

Es werden für zwei Feststoffkonzentrationen (100 g/L und 200 g/L) beider Aufgabekorngrößen unterschiedliche Laugungstemperaturen sowohl mit zwei Säurekonzentrationen als auch mit verschiedenen Laugungszeiten kombiniert, um möglichst optimale Ergebnisse zu erzielen.

In nachfolgender Abbildung 57 sind exemplarisch die Untersuchungsergebnisse der schwefelsauren Laugung bei 60 °C für das ultrafein gemahlene Zinkkonzentrat bei einer Feststoffkonzentration von 100 g/L dargestellt.

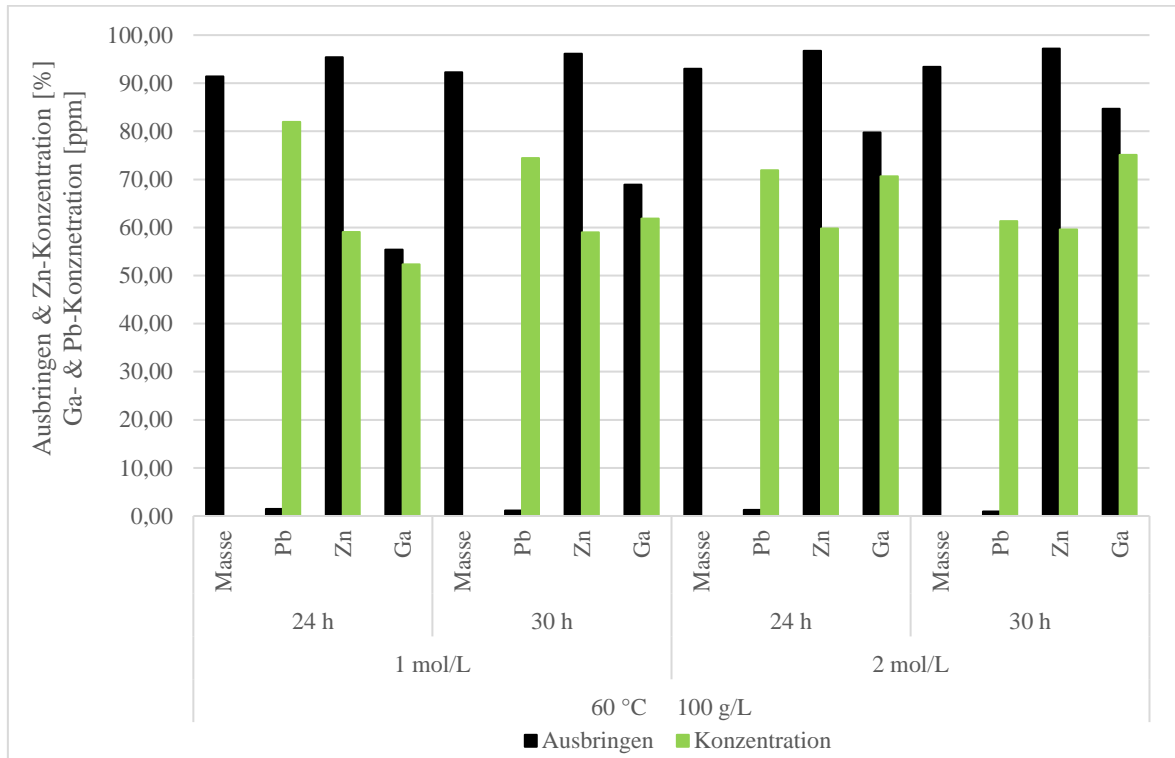


Abbildung 57: Ausbringen und Konzentrationen der Haupt- und Zielelemente in der Lösung nach schwefelsaurer Laugung des gemahlene und gerösteten Zinksulfid-Flotates (Material: 500 W;  $T_{\text{Laugung}}$ : 60 °C;  $c_{\text{Feststoff}}$ : 100 g/L)

Für das ultrafein gemahlene und geröstete Zinksulfid-Konzentrat kann für alle dargestellten Parameter ein Massen- und Zinkausbringen über 92 % generiert werden. Die Bleiausbringen in die Lösung liegen mit durchschnittlich 1,2 % etwas höher als bei den Untersuchungen mit dem ungemahlene gerösteten Zinksulfid-Konzentrat, was auf die größere zur Verfügung stehende freie Oberfläche zurückzuführen ist, welche nun von der Säure besser angegriffen werden kann. Bezüglich des Galliumausbringens ist bei einer Säurekonzentration von 1 mol/L eine Verbesserung des Laugungsverhaltens zu erkennen. Werden bei ungemahlenem Konzentrat bei dieser Säurekonzentration Galliumausbringen von 4,4 % erzielt, liegen diese bei der Laugung des ultrafeinen Materials bei 55 % nach 24 Stunden respektive 69 % nach 30 Stunden. Wie ebenfalls aus Abbildung 57 hervorgeht, kann eine weitere Steigerung des Galliumausbringens durch die Erhöhung der Säurekonzentration von 1 mol/L auf 2 mol/L erzielt werden. Nach 24 Stunden können 80 % realisiert werden, nach weiteren 6 Stunden 85 %. Wie weiterführende Untersuchungen gezeigt haben, nimmt die Erhöhung der Temperatur von 60 °C auf 80 °C keinen signifikanten Einfluss auf die Ausbringen der Zielelemente Zink und Gallium. Die Verdopplung

der Feststoffkonzentration von 100 g/L auf 200 g/L führt teilweise zu starken Verringerungen der Ausbringen, insbesondere für Gallium. Dieser Umstand ist insofern nicht zu erwarten, da Berechnungen nach zu urteilen ausreichend freie Säure für das Lösen des Zinks und des darin enthaltenen Galliums sowohl bei einer Feststoffkonzentration von 100 g/L als auch bei 200 g/L vorliegt. Auch eine zusätzliche Verlängerung der Laugungsdauer auf 48 Stunden hat keine Erhöhung des Sondermetallausbringens zur Folge. Deshalb wird die nachfolgende selektive Trennung des Galliums mittels Ionenaustauscher auf Grundlage der 30 stündigen schwefelsauren Laugung bei einer Feststoffkonzentration von 100 g/L, einer Laugungstemperatur von 60 °C sowie einer Säurekonzentration von 2 mol/L durchgeführt.

#### **6.4.2 Ergebnisse des Röstens und der atmosphärischen Laugung des Blei-Zink-Erzes 700 West**

Die Ergebnisse der vorbereitenden Verfahren zur hydrometallurgischen Verarbeitung des Zinkkonzentrates 700 West werden in diesem Kapitel auf Basis einer thermogravimetrischen Analyse zur Bewertung des Röstvorgangs dargestellt sowie die besten Ergebnisse der Untersuchungen zur atmosphärischen schwefelsauren Laugung (Parameterwahl vgl. Abbildung 56) aufgeführt.

##### *6.4.2.1 Rösten der generierten Zinkkonzentrate 700 West zur Verbesserung der hydrometallurgischen Verarbeitung*

Die Durchführung der thermogravimetrischen Analyse erfolgt analog zu jener für das Zinkkonzentrat 500 West. Die Temperatur des Ofens wird sukzessive in gleichmäßigen Schritten in einem Zeitraum von 100 Minuten von Umgebungstemperatur auf 1.000 °C erhöht. Gleichzeitig wird die Änderung der Masse der untersuchten Probe aufgenommen. Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse ist nachfolgender Abbildung 58 zu entnehmen.

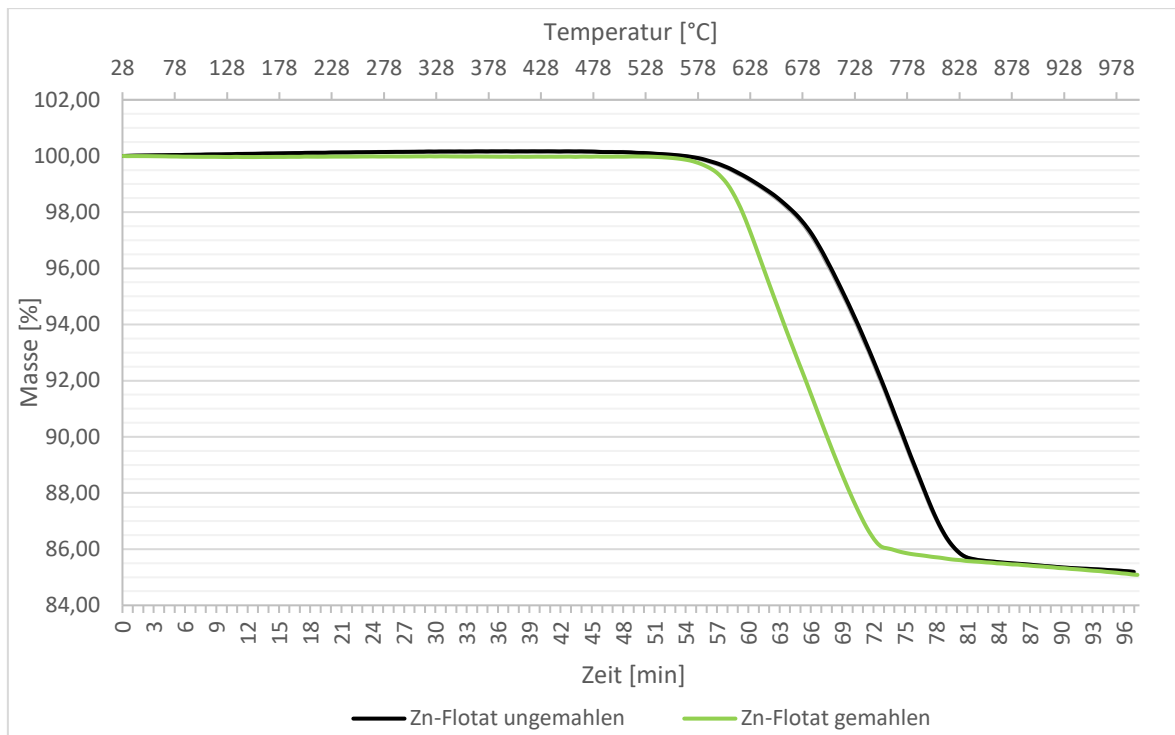


Abbildung 58: Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse des ungemahlten und des gemahlten Zinkflotates, 700 W

Sowohl für das ungemahlene als auch für das gemahlene Blei-Zink-Erz 700 West zeigt sich ein ähnliches Verhalten wie für jenes aus dem Querschlag 500 West. Die Masse beginnt nach 57 Minuten bzw. einer Temperatur von 578 °C sukzessive abzunehmen, wobei das gemahlene Sulfidkonzentrat schneller an Masse verliert als das ungemahlene. Das gemahlene Zinkflotat weist nach 72 Minuten und etwa 728 °C den größten Massenverlust auf, danach sind nur noch geringe Änderungen zu verzeichnen. Die Kurve des ungemahlten Flotates erreicht diese Werte nach 81 Minuten und 828 °C. Am Ende der thermogravimetrischen Analyse haben beide Konzentrate einen Massenverlust von 15 % zu verzeichnen, was ebenfalls im Rahmen der Berechnungen liegt. Der gesamte Sulfidschwefel sollte somit ausgetrieben und das Zinksulfid in die oxidische Form überführt sein, so dass die atmosphärische Laugung mit dem gerösteten Konzentrat durchgeführt werden.

#### 6.4.2.2 Laugung der Flotationskonzentrate 700 West

Die besten Ergebnisse der Laugung werden, analog zu jenen des Querschlags 500 West, bei einer Temperatur von 60 °C, einer Feststoffkonzentration von 100 g/L und einer Säurekonzentration von 2 mol/L erzielt; diese sind in Abbildung 59 graphisch aufgetragen.

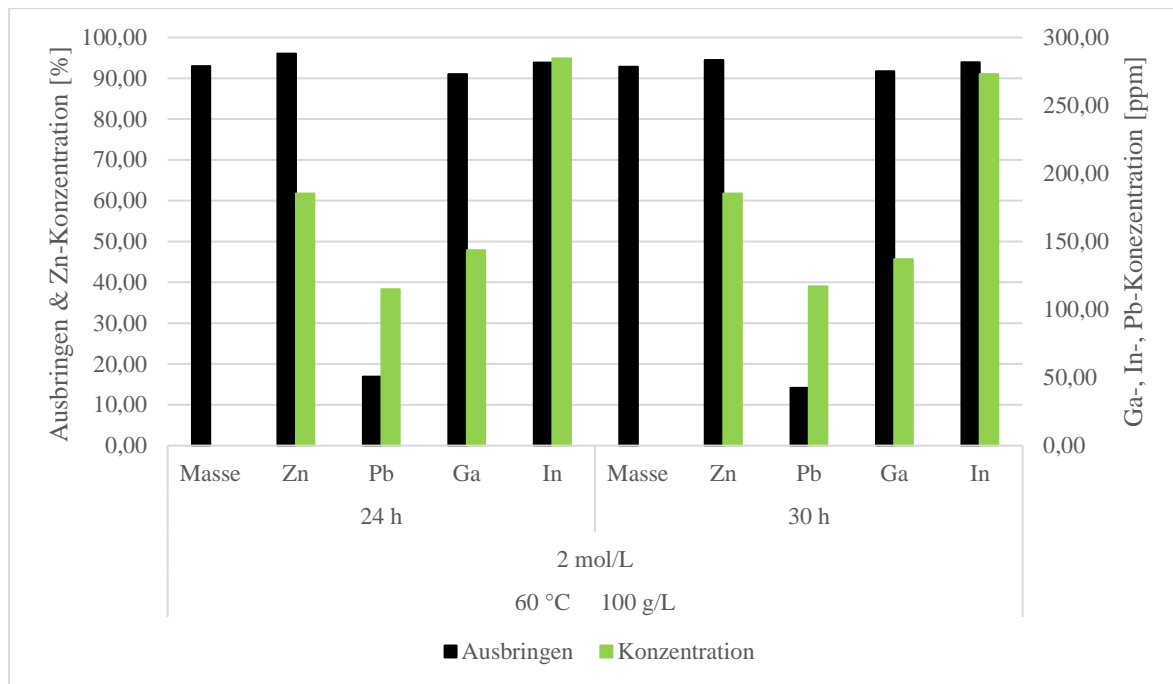


Abbildung 59: Ausbringen und Konzentrationen der Haupt- und Zielelemente in der Lösung nach schwefelsaurer Laugung des ungemahlten und gerösteten Zinksulfid-Konzentrates (Material: 700 W;  $T_{\text{Laugung}}$ : 60 °C;  $c_{\text{Feststoff}}$ : 100 g/L;  $c_{\text{Säure}}$ : 2 mol/L)

Wie aus Abbildung 59 hervorgeht, liegen nach 24 Stunden der schwefelsauren Laugung (2 mol/L) 93 % der Ausgangsmasse in Lösung vor. Das Zinkausbringen erreicht 96 %, dazu korrelierend werden 91 % des Galliums und 94 % des Indiums ausgebracht. Das Blei bleibt, wie erwartet, mehrheitlich (84 %) im Rückstand zurück. Eine Steigerung der Ausbringen wird durch Verlängerung der Laugungsdauer nicht erzielt. Die Konzentration des gelösten Zinks liegt nach 24 Stunden bei knapp 62 %, jene des Galliums bei 143 ppm und des Indiums bei 284 ppm. Diese erzielten Werte stellen die Grundlage für die nachfolgenden Untersuchungen mit den Ionenaustauscherharzen dar.

Nachdem die Wertmetalle durch flotative Aufbereitung aufkonzentriert und durch schwefelsaure Laugung in Lösung gebracht werden konnten, folgt nun die ionenselektive Trennung des Galliums (für 700 West zusätzlich Indium) von den restlichen gelösten Metallen. Zu diesen zählen in erster Linie das Wirtsmetall Zink, aber auch geringe Mengen an gelöstem Kupfer, Eisen und Blei.

Die Untersuchungen werden mit sechs kommerziell erhältlichen Ionenaustauschern (vorgestellt in Kapitel 5.5) durchgeführt und diese auf ihre prinzipielle Anwendbarkeit und Selektivität getestet. Für die unterschiedlichen Untersuchungen wird eine generische Lösung eingesetzt, welche identische Metallgehalte aufweist wie jene Lösung aus der vorherigen schwefelsauren Laugung.

Zu Beginn wird ein Ionenaustauscher-Screening durchgeführt, in dem die sechs Harze bei unterschiedlichen pH-Werten im sauren Bereich überprüft werden. Die Wahl des sauren pH-Werts ist dabei aus dreierlei Gründen zu bevorzugen. Erstens befinden sich, wie bereits erwähnt, noch Nebenelemente in der Lösung, welche bei Erhöhung des pH-Wertes ausfallen können und das Zielmetall Gallium in einer unerwünschten Co-Fällung der Lösung entziehen. Zweitens fällt Gallium und Indium in einem pH-Bereich zwischen 4 und 6 als Gallium- bzw. Indiumhydroxid aus und geht auf diese Weise ebenfalls der Lösung verloren und drittens liegt die generierte Laugungslösung mit einem sauren pH-Wert vor; ein Anheben des pH-Wertes ist somit stets mit einem wirtschaftlichen Aufwand verbunden.

Des Weiteren soll die Adsorption der Wertmetalle an den Austauscher in Abhängigkeit der Ionenaustauscherkonzentration betrachtet und abschließend überprüft werden, ob die erzielten Ergebnisse der generischen Lösung auf die reale Laugungslösung übertragbar sind.

Da es sich bei den durchgeführten Untersuchungen in erster Linie um den Nachweis der prinzipiellen Machbarkeit der selektiven Trennung handelt, werden die Versuche im Labor als sogenannte „Resin-in-Solution“-Tests durchgeführt und nicht in Form von Säulentests. Hierbei wird das Ionenaustauscherharz direkt in die Lösung gegeben und durch leichte Schüttelbewegungen mit dieser in Kontakt gebracht.

#### **6.4.3 Fällungsreihe der generischen Lösungen 500 West und 700 West**

Die nachfolgenden Screening-Untersuchungen werden aus genannten Gründen in einem sauren pH-Bereich durchgeführt. Um möglichst präzise Aussagen zu den jeweiligen Ausfällvorgängen bei den jeweiligen pH-Werten treffen zu können, wird eine Fällungsreihe mit der generischen Lösung durchgeführt. Die Resultate für die Lösung 500 West sind Abbildung 60 zu entnehmen.

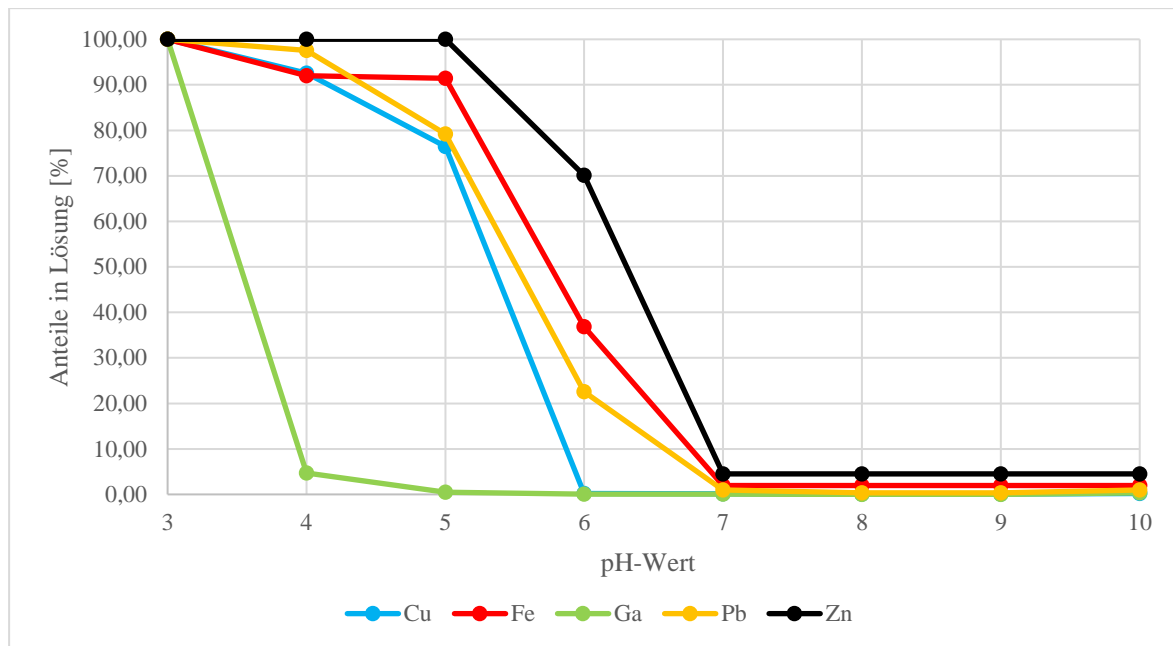


Abbildung 60: Ergebnisse der Fällungsreihe mit generischer Lösung 500 West

Die generische Lösung 500 West hat einen Ausgangs-pH-Wert von 3, bei dem alle Elemente vollständig in Lösung sind. Bereits bei der Erhöhung auf pH 4 ist zu erkennen, dass erste Elemente aus der Lösung ausfallen. Am deutlichsten ist dies für Gallium zu verzeichnen. Hier liegen nur noch etwa 5 % in Lösung vor, 95 % sind demnach bereits als Feststoff ausgefallen. Die Elemente Kupfer, Eisen und Blei weisen geringe Veränderungen von maximal 8 % auf, Zink liegt weiterhin vollständig in Lösung vor. Bei einem pH-Wert von 5 ist nahezu das gesamte Gallium aus der Lösung ausgefallen. Eisen bleibt im Vergleich zu pH 3 und 4 unverändert, Kupfer und Blei sind noch zu 76 % bzw. 79 % gelöst. Das Wirtmetall Zink liegt weiterhin in gelöster Form vor. Erst bei einem pH-Wert über 5 beginnt auch dieses auszufallen. Bei einem pH-Wert von 6 sind noch 70 % in Lösung. Kupfer ist bei diesem pH-Wert bereits vollständig aus der Lösung ausgefallen. Eisen und Blei liegen zu 37 % bzw. 22 % gelöst vor. Ab einem pH-Wert von 7 kann davon ausgegangen werden, dass alle Elemente nahezu vollständig aus der Lösung entfernt sind. Die Messwerte zeigen entweder keine Veränderungen mehr (Gallium, Blei und Kupfer) oder liegen unter der Messgrenze (Eisen und Zink). Eine identische Untersuchung einer Fällungsreihe wird für die generische Lösung 700 West durchgeführt. Die Ergebnisse sind in nachfolgender Abbildung 61 dargestellt.



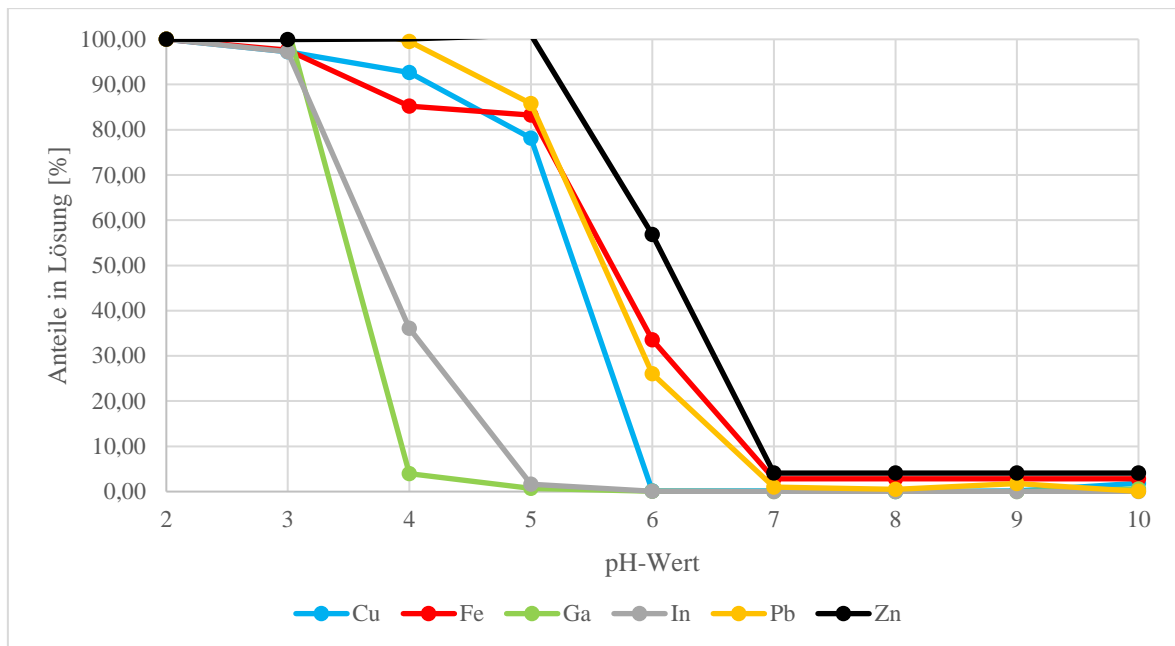


Abbildung 61: Ergebnisse der Fällungsreihe mit generischer Lösung 700 West

Die generische Lösung 700 West weist im Gegensatz zur generischen Lösung 500 West einen etwas niedrigeren pH-Wert von 2 auf, bei dem alle Elemente in Lösung vorliegen. Bei der Erhöhung auf einen pH-Wert von 3 fallen nur geringe Anteile (maximal 3 %) aller Elemente aus der Lösung aus. Der Verlauf der Kurven bei höheren pH-Werten ist jenen der generischen Lösung 500 West sehr ähnlich. Gallium fällt bereits bei einem pH-Wert von 4 beinahe gänzlich aus. Auch Indium bleibt bei diesem pH-Wert nur noch zu 36 % in Lösung. Kupfer und Eisen beginnen auszufallen, bis sie bei einem pH-Wert von 6 respektive 7 ihren minimalen Gehalt in der Lösung erreicht haben. Zink zeigt ebenfalls ab einem steigenden pH-Wert von 5 einen Übergang in die ungelöste Form, bis es bei einem pH-Wert von 7 gänzlich aus der Lösung entfernt ist. Basierend auf den Erkenntnissen, dass die Sondermetalle Gallium und Indium bereits bei einem geringen pH-Wert von 4 aus der Lösung ausfallen, werden die nachfolgenden Screening-Untersuchungen bei pH-Werten zwischen 1 und 3 durchgeführt.

#### 6.4.4. Ionenaustauscher-Screening in Abhängigkeit des pH-Werts und der Ionenaustauscherkonzentration für die generische Lösung 500 West

Für die ionenselektive Aufbereitung werden die sechs potentiell geeigneten Ionenaustauscherharze auf ihre Anwendbarkeit zur Trennung von Gallium und Zink untersucht. Da die Leistungsfähigkeit der Harze bekanntermaßen in starker Abhängigkeit des pH-Werts steht, werden die eingesetzten Austauscher bei den pH-Werten 1, 2 und 3 getestet. In Tabelle 24 sind die Versuchsparameter zu dieser Reihe dargestellt.

Tabelle 24: Versuchsbedingungen des Ionenaustauscher-Screening für das Pb-Zn-Erz der Lagerstätte Lautenthal, 500 W

Versuchsbedingungen	Formelzeichen	Einheit	Einstellung
Konditionierungszeit	$t_{\text{Kond.}}$	min	30
Lösungsvolumen	$V_{\text{Lösung}}$	L	0,05
Temperatur	T	°C	Raumtemperatur
Ionenaustauscherkonzentration	$C_{\text{Ionenaustauscher}}$	g/L	variabel
pH-Wert		-	variabel 1 - 3

Die Konditionierungszeit der Ionenaustauscher wird zu Beginn auf 30 Minuten festgelegt. Die Konditionierungszeit beschreibt die Dauer, die das Harz mit der generischen Lösung in Kontakt verbleibt, um den Austausch der Ionen zu vollziehen. Das Lösungsvolumen beträgt stets 0,05 L und die Lösung weist bei der Versuchsdurchführung Raumtemperatur auf. Stellvertretend für die sechs untersuchten Ionenaustauscher werden nachfolgend drei Auswertungen, auf die Gallium- und Zinkadsorption bezugnehmend, vorgestellt. In Abbildung 62 sind die Resultate des Harzes Puromet MTS 9850 aufgetragen.

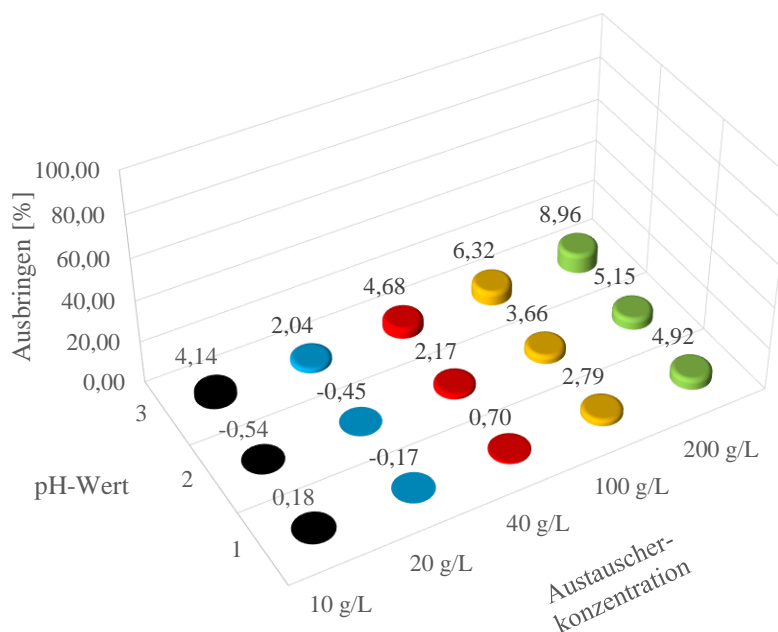


Abbildung 62: Galliumausbringen für das Austauscherharz Puromet MTS 9850 bei variierendem pH-Wert und variierender Ionenaustauscherkonzentration (Material: Generische Lösung 500 West;  $t_{\text{Kond.}}$ : 30 min; Temperatur: 20 °C)

Wie aus Abbildung 62 ersichtlich ist, wird das Ausbringen (Anteil der gelösten Ionen, die sich an den Ionenaustauscher angelagert haben) auf der z-Achse aufgetragen, der eingestellte pH-Wert der Lösung auf der x-Achse und die Austauscherkonzentration auf der y-Achse. Auffallend ist, dass für drei der 15 Ausbringen negative Werte erzielt werden, diese resultieren aus den Messungenauigkeiten. Werden die Ausbringen betrachtet, so kann festgestellt werden, dass die Adsorption des Galliums tendenziell mit steigender Austauscherkonzentration und ebenfalls mit ansteigendem pH-Wert zunimmt. So wird bei einem pH-Wert von 1 und einer Konzentration von 10 g/L lediglich ein Ausbringen von 0,18 % erzielt, während es bei einer maximalen Austauscherkonzentration von 200 g/L rund 9 % beträgt. Eine Adsorption von 9 % ist jedoch nicht zielführend, weshalb dieses Austauscherharz für weitere Untersuchungen nicht ausgewählt wird.

Identische Untersuchungen mit dem Ionenaustauscher Harz Resinex™ CH-23 sind nachfolgender Abbildung 63 zu entnehmen.

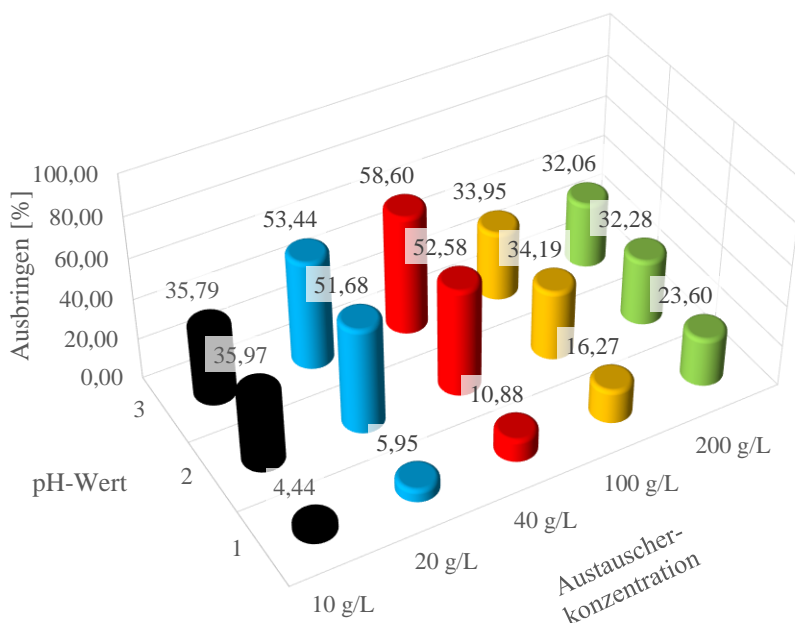


Abbildung 63: Galliumausbringen für das Austauscherharz Resinex™ CH-23 bei variierendem pH-Wert und variierender Ionenaustauscherkonzentration (Material: Generische Lösung 500 West;  $t_{\text{Kond}}$ : 30 min; Temperatur: 20 °C)

Das Austauscherharz Resinex™ CH-23 zeigt ein besseres Adsorptionsverhalten bezüglich des Galliums als der vorherige Austauscher Puromet MTS 9850. Hier können bereits Galliumausbringen von annähernd 60 % erzielt werden. Anders als beim zuvor getesteten Harz werden die höchsten Ausbringen allerdings nicht bei der höchsten Ionenaustauscherkonzentration von 200 g/L erzielt, sondern bereits bei 40 g/L. Weiterhin ist deutlich zu erkennen, dass sich die Ausbringen, welche sich bei einem pH-Wert von 1 einstellen im

Vergleich zu jenen bei einem pH-Wert von 2, insbesondere für niedrige Austauscherkonzentrationen, durch Erhöhung der Ionenaustauscherkonzentration um ein Vielfaches erhöhen. Eine weitere leichte Verbesserung des Adsorptionsverhaltens ist bei einem pH-Wert von 3 zu verzeichnen. Trotz einer Verbesserung der maximalen Galliumausbringen um etwa das Fünffache sind die erzielten Ergebnisse ebenfalls nicht zufriedenstellend.

Weitere Ergebnisse für den Ionenaustauscher Purolite™ MTS 9850 sind in Abbildung 64 festgehalten.

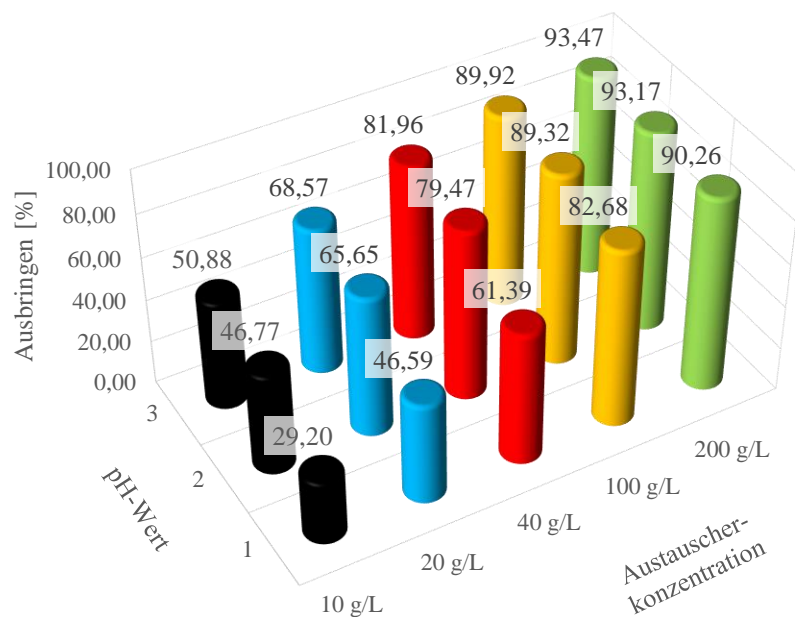


Abbildung 64: Galliumausbringen für das Austauscherharz Puromet™ MTS 9570 bei variierendem pH-Wert und Ionenaustauscherkonzentration (Material: Generische Lösung 500 West;  $t_{\text{Kond}}$ : 30 min; Temperatur: 20 °C)

Das Adsorptionsverhalten des Galliums zeigt einen deutlich erkennbar steigenden Trend, ausgehend von der geringsten bis hin zur maximalen Austauscherkonzentration. Bei einer geringen Ionenaustauscherkonzentration von 10 g/L kann sowohl für einen pH-Wert von 2 als auch von 3 eine Adsorption von etwa 47 % respektive 51 % des in der Lösung befindlichen Galliums festgestellt werden. Durch Verdopplung der Menge an Ionenaustauscher kann das Galliumausbringen jeweils um etwa 20 % gesteigert werden, eine weitere Verdopplung bewirkt eine zusätzliche Anlagerung von 13 %. Wird die Ionenaustauscherkonzentration weiter auf 100 g/L erhöht, so werden zwischen 82 % und 89 % des Galliums aus der Lösung entfernt; für 200 g/L kann für alle drei untersuchten pH-Werte ein Ausbringen  $\geq 90$  % erzielt werden. Der pH-Wert zeigt einen weniger starken Einfluss als bei den zuvor betrachteten Ionenaustauschern, insbesondere für die hohen

Konzentrationen, obwohl auch hier bei geringeren Mengen an Austauscherharz ein leichter Sprung von pH 1 zu pH 2 zu verzeichnen ist.

Mit der Erkenntnis, dass die vorliegenden Ionenaustauscher Resinex<sup>TM</sup> CH-23 und Puromet<sup>TM</sup> MTS 9570 die in der Lösung befindlichen Galliumionen zwischen 35 % und 93 % adsorbiert, muss überprüft werden, in welchem Umfang das Harz das ebenfalls in der Lösung befindliche Zink anlagert. Diese Ergebnisse können für Resinex<sup>TM</sup> CH-23 aus Abbildung 65 entnommen werden, jene für Puromet<sup>TM</sup> MTS 9570 aus Abbildung 66.

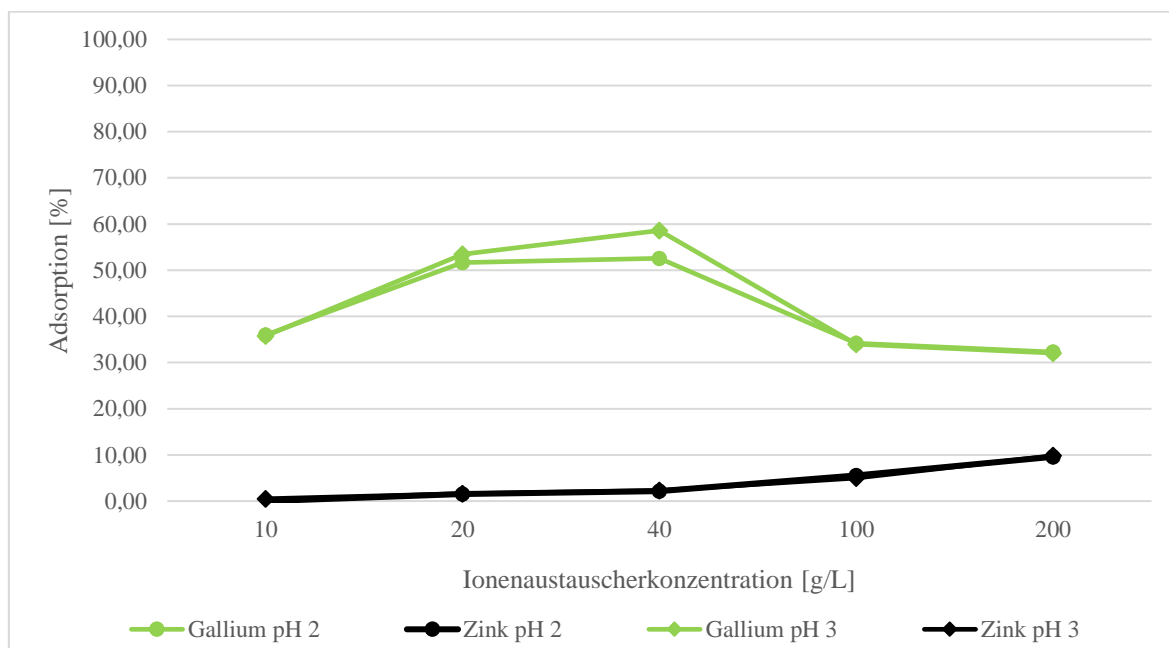


Abbildung 65: Gallium- und Zinkausbringen für das Austauscherharz Resinex<sup>TM</sup> CH-23 bei variierender Ionenaustauscherkonzentration (Material: Generische Lösung 500 West; pH-Wert: 2 & 3;  $t_{Kond}$ : 30 min; Temperatur: 20 °C)

Wie bereits zu Abbildung 63 beschrieben, liegt das Maximum des Galliumausbringens sowohl für pH 2 als auch für pH 3 bei 40 g/L Ionenaustauscher mit 53 % bzw. 59 % und nimmt mit steigender Konzentration wieder ab. Aus Abbildung 65 ist des Weiteren zu erkennen, dass die Ausbringen für Zink für beide pH-Werte nahezu identisch verlaufen. Es ist zu beobachten, dass mit zunehmender Menge an Harz auch das Adsorptionsverhalten des Zinks ansteigt. So wird bei einer Ionenaustauscherkonzentration von 10 g/L lediglich 0,5 % des Zinks an den Ionenaustauscher angelagert, während bei 40 g/L 2,3 % gebunden vorliegen sowie bei 200 g/L rund 10 %.

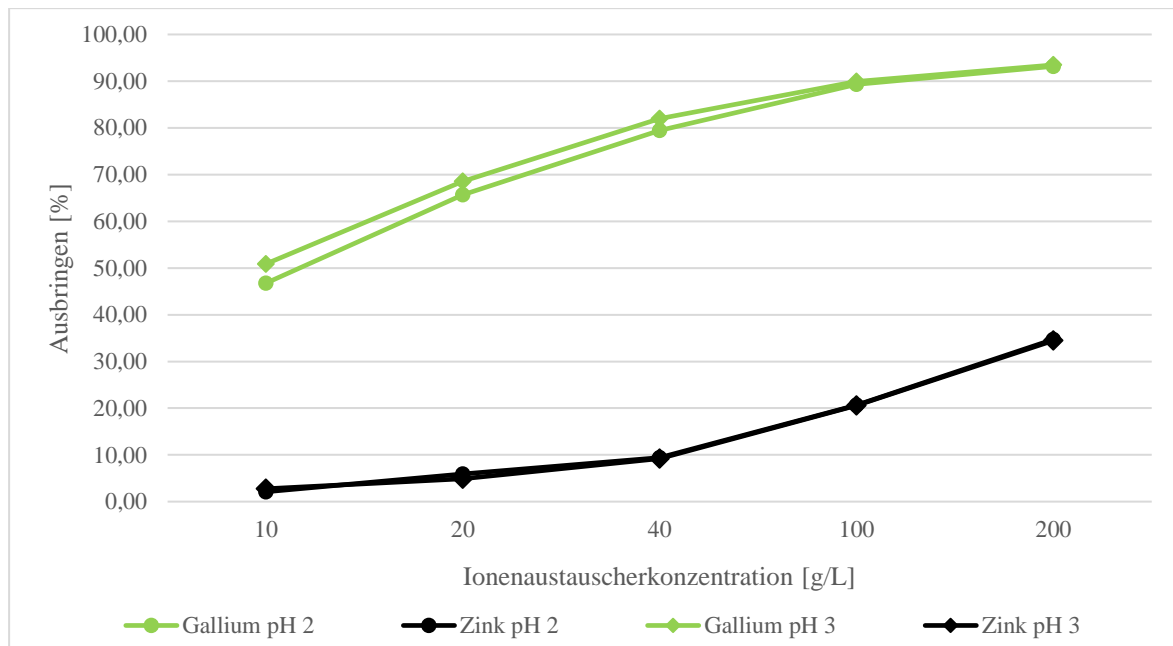


Abbildung 66: Gallium- und Zinkausbringen für das Austauscherharz Puromet™ MTS 9570 bei variierender Ionenaustauscherkonzentration (Material: Generische Lösung 500 West; pH-Wert: 2 & 3;  $t_{\text{Kond.}}$ : 30 min; Temperatur: 20 °C)

Wie aus Abbildung 64 bereits entnommen werden kann, ist der Anstieg des Galliumausbringens von rund 50 % bei 10 g/L bis auf einen Wert von 94 % bei einer Ionenaustauscherkonzentration von 200 g/L zu erkennen. Das gelöste Zink weist, ähnlich wie für den Austauscher Resinex™ CH-23, für beide pH-Werte ein nahezu identisches Adsorptionsverhalten auf. Von anfänglich 3 % bei einer Ionenaustauscherkonzentration von 10 g/L steigt es zunächst auf 9 % bei 40 g/L Harz an. Nachfolgend ist ein steilerer Anstieg bis auf einen Wert von 34 % bei einer Austauscherkonzentration von 200 g/L.

Um neben den erzielten Ausbringen eine Aussage über die Selektivität der Ionenaustauscher treffen zu können, wird nachfolgend der sogenannte Selektivitätskoeffizient  $K_S$  von Gallium und Zink nach Gleichung ( 19 ) [80] berechnet.

$$K_S = \frac{K_{D,Ga}}{K_{D,Zn}} \quad \text{mit} \quad K_{D,E} = \frac{(C_E)_F}{(C_E)_L} \cdot \frac{V}{m} \quad \text{Gleichung ( 19 )}$$

Dabei sind:	$K_S$	Selektivitätskoeffizient von Ga und Zn
	$K_{D, Ga}$	Empirisch bestimmter Verteilungskoeffizient von Gallium
	$K_{D, Zn}$	Empirisch bestimmter Verteilungskoeffizient von Zink
	$K_{D, E}$	Verteilungskoeffizient eines Elements E
	$(C_E)_F$	Konzentration des Elements E am Ionenaustauscher
	$(C_E)_L$	Konzentration des Elements E in der Lösung
	V	Volumen der Lösung
	m	Masse des Ionenaustauschers

Je größer der Wert des Selektivitätskoeffizienten ist, desto selektiver trennt das Harz die betrachteten Ionen voneinander. Bei der Auswertung sollten jedoch immer auch die Ausbringen betrachtet werden. Die Auswahl der Parameter ist immer ein Zusammenspiel aus beiden Werten. Die Auftragung der berechneten Koeffizienten (mit den dazugehörigen Ausbringen) ist für die Austauschharze Resinex<sup>TM</sup> CH-23 und Puromet<sup>TM</sup> MTS 9570 in folgender Abbildung 67 zu sehen.

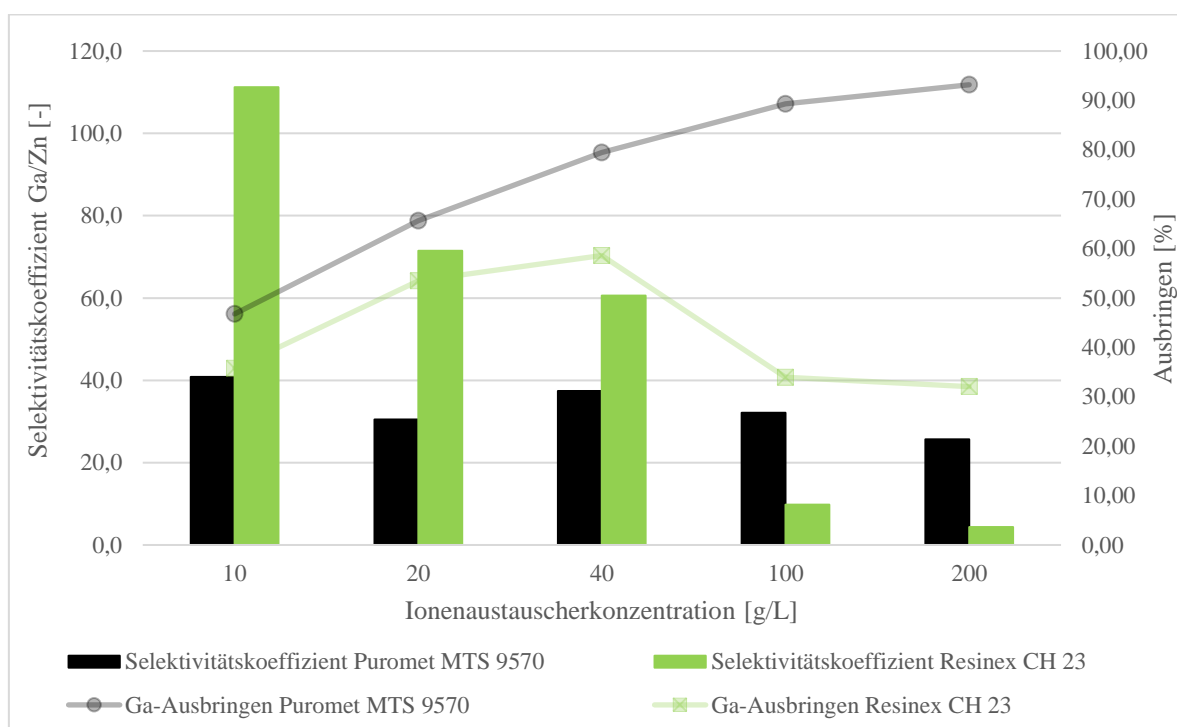
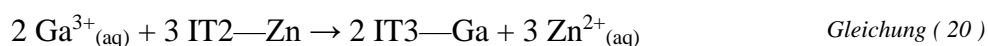


Abbildung 67: Darstellung des Selektivitätskoeffizienten von Gallium und Zink für die Ionenaustauscherharze Puromet<sup>TM</sup> MTS 9570 und Resinex<sup>TM</sup> CH-23 bei variierender Ionenaustauscherkonzentration (Material: Generische Lösung 500 West; pH-Wert: 2 (Puromet) bzw. 3 (Resinex);  $t_{Kond}$ : 30 min; Temperatur: 20 °C)

Wie Abbildung 67 zeigt, ist der Selektivitätskoeffizient für beide Harze bei einer Ionenaustauscherkonzentration von 10 g/L am größten. Für den Austauscher Puromet<sup>TM</sup> MTS 9570 liegt er bei 40, jener von Resinex<sup>TM</sup> CH-23 bei 111. Dies spricht für eine sehr hohe Selektivität des Harzes; die Galliumionen adsorbieren gegenüber den Zinkionen deutlich besser an den Ionenaustauscher. Das Galliumausbringen erzielt bei diesen Einstellungen lediglich Werte von 36 % bzw. 47 %. Mit Verdopplung der Ionenaustauscherkonzentration sinkt der Koeffizient auf 30 respektive 71 und somit auch die Selektivität; die Ausbringen des Galliums steigen auf 53 % und 65 %. Durch weiteres Anheben der Ionenaustauscherkonzentration fällt die Selektivität tendenziell weiter ab, bis sie bei 200 g/L die Werte von 26 für Puromet<sup>TM</sup> MTS 9570 respektive 4 für Resinex<sup>TM</sup> CH-23 erreicht. Auffällig ist jedoch, dass die Galliumionen bei diesen hohen Ionenaustauscherkonzentrationen an Puromet<sup>TM</sup> MTS 9570 nahezu vollständig adsorbieren.

Eine eindeutige abschließende Auswahl der Parameter kann auf Basis der vorliegenden Ergebnisse nicht erfolgen. Vielmehr bestehen, auch in Hinblick auf eine praxisnahe Umsetzung, zwei Möglichkeiten. Einerseits kann eine geringere Menge an Ionenaustauscherharz in Bezug auf das Durchsatzvolumen der Lösung eingesetzt werden. In diesem Fall ist die Selektivität des Harzes hoch, die Sondermetallausbringen jedoch gering, weshalb mehrere Ionenaustauschersäulen in Reihe geschaltet werden müssten, um sämtliches gelöstes Gallium aus der Lösung abzutrennen. Für Variante zwei – in der die Selektivität des Austauschers geringer ist, dafür aber sehr hohe Ausbringen erzielt werden können – müssten lediglich eine oder zwei Ionenaustauscherstufen installiert werden, um die Sondermetalle aus der Lösung zu entfernen. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die angelagerten Zinkionen auf Grund der geringeren Selektivität durch Zugabe von frischer Lösung und den darin enthaltenen Gallium- und Zinkionen gemäß folgender Gleichung ( 20 ) verdrängt werden müssen.



Dabei sind: Ga      Gallium  
                  IT      Ionenaustauscher mit Anzahl der funktionellen Gruppen  
                  Zn      Zink

Das in der frischen Lösung vorliegende Gallium trifft auf die mit Zink beladenen funktionellen Gruppen des Ionenaustauschers. Da die Galliumionen dreiwertig, jene des Zinks jedoch nur zweiwertig sind, müssen theoretisch drei Zinkionen desorbieren, damit wiederum zwei Galliumionen adsorbieren können.

#### **6.4.5 Ergebnisse der ionenselektiven Abtrennung der HT-Metalle mittels Ionenaustauscher für das Blei-Zink-Erz 700 West**

Für das Blei-Zink-Erz des Querschlags 700 West werden die Versuchsreihen analog zu jenen des Querschlags 500 West durchgeführt. In einem ersten Schritt werden die sechs Ionenaustauscher bei variierender Ionenaustauscherkonzentration bei den pH-Werten 1, 2 und 3 auf ihr Adsorptionsverhalten hin untersucht. In dieser Versuchsreihe hat sich herausgestellt, dass sich für die Gewinnung von Gallium und Indium die identischen zwei Ionenaustauscher wie für 500 West (Puromet<sup>TM</sup> MTS 9570 und Resinex<sup>TM</sup> CH-23) am besten eignen. Sie weisen beide Ausbringen der HT-Metalle von  $\geq 90 \%$  und eine gute Selektivität auf. Die besten Ergebnisse der pH-Wert-Variationen sind nachfolgender Abbildung 68 zu entnehmen.



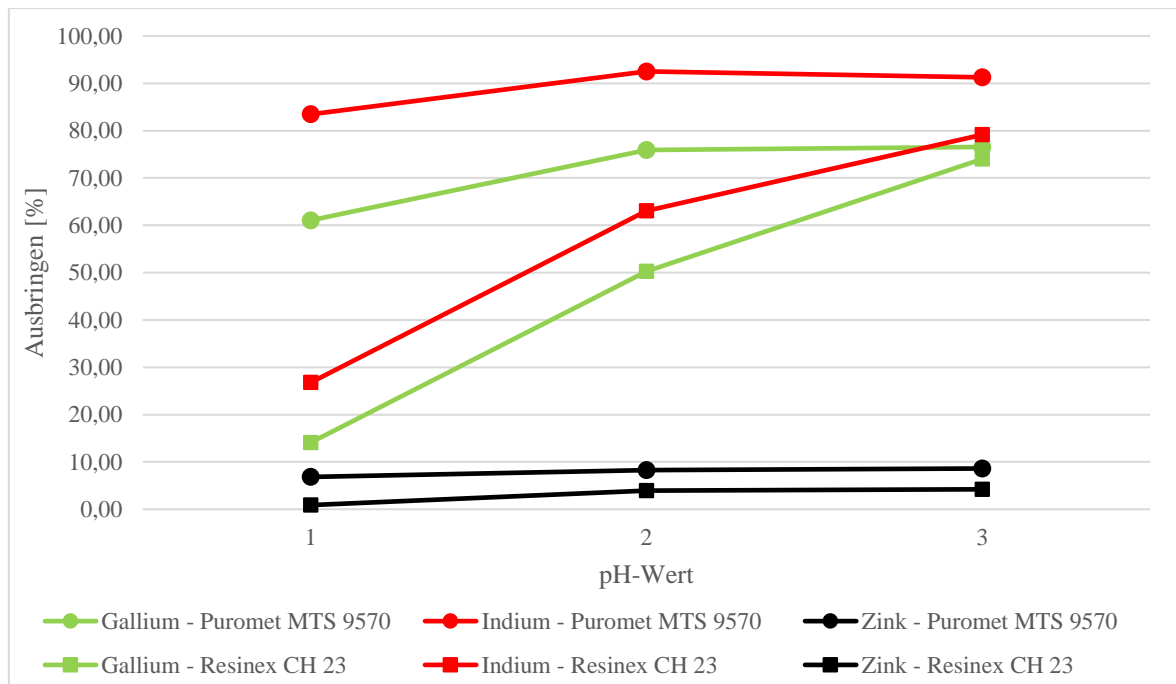


Abbildung 68: Gallium-, Indium- und Zinkausbringen der Ionenaustauscherharze Puromet<sup>TM</sup> MTS 9570 und Resinex<sup>TM</sup> CH-23 bei variierendem pH-Wert (Material: Generische Lösung 700 West; Ionenaustauscherkonzentration 40 g/L;  $t_{\text{Kond}}$ : 30 min; Temperatur: 20 °C)

Für den Ionenaustauscher Resinex<sup>TM</sup> CH-23 werden bei einem pH-Wert von 1 geringe Ausbringen des Galliums und des Indiums erzielt, diese liegen bei 14 % respektive 27 %. Mit der Erhöhung des pH-Wertes kann eine deutliche Verbesserung des Adsorptionsverhaltens realisiert werden. So wird bei einem pH-Wert von 2 ein Gallium- und Indiumausbringen von 50 % und 63 % beobachtet. Durch weiteres Anheben des pH-Wertes ist eine zusätzliche Steigerung der Ausbringen auf 74 % (Gallium) bzw. 79 % (Indium) möglich. Das Adsorptionsverhalten des Zinks ist durchweg als gering einzuschätzen. Es steigt von einem anfänglichen Wert von 0,88 % (pH-Wert 1) auf lediglich rund 4 % (pH-Wert 3) an. Weiter ist in Abbildung 68 zu erkennen, dass die Metallausbringen von Indium und Gallium über die pH-Bereiche nahezu parallel verlaufen, wobei sich Indium in beiden Fällen besser an das Harz anlagert als das Gallium. Für den Ionenaustauscher Puromet MTS 9570 werden bei einem pH-Wert von 1 Gallium- und Indiumausbringen von 61 % bzw. 83 % bei einer gleichzeitigen Anlagerung von Zink mit etwa 7 % erzielt. Letzteres nimmt bei Erhöhung des pH-Wertes lediglich um 1 % zu. Das Adsorptionsverhalten des Galliums kann mit der Erhöhung der Ionenaustauscherkonzentration auf 200 g/L auf 76 % gesteigert werden, jenes des Indiums auf 92 %.

Die Ergebnisse der Variation der Ionenaustauscherkonzentration für das Austauscherharz Puromet<sup>TM</sup> MTS 9570 sowie die Selektivitätskoeffizienten der Sondermetalle sind graphisch in Abbildung 69 dargestellt.

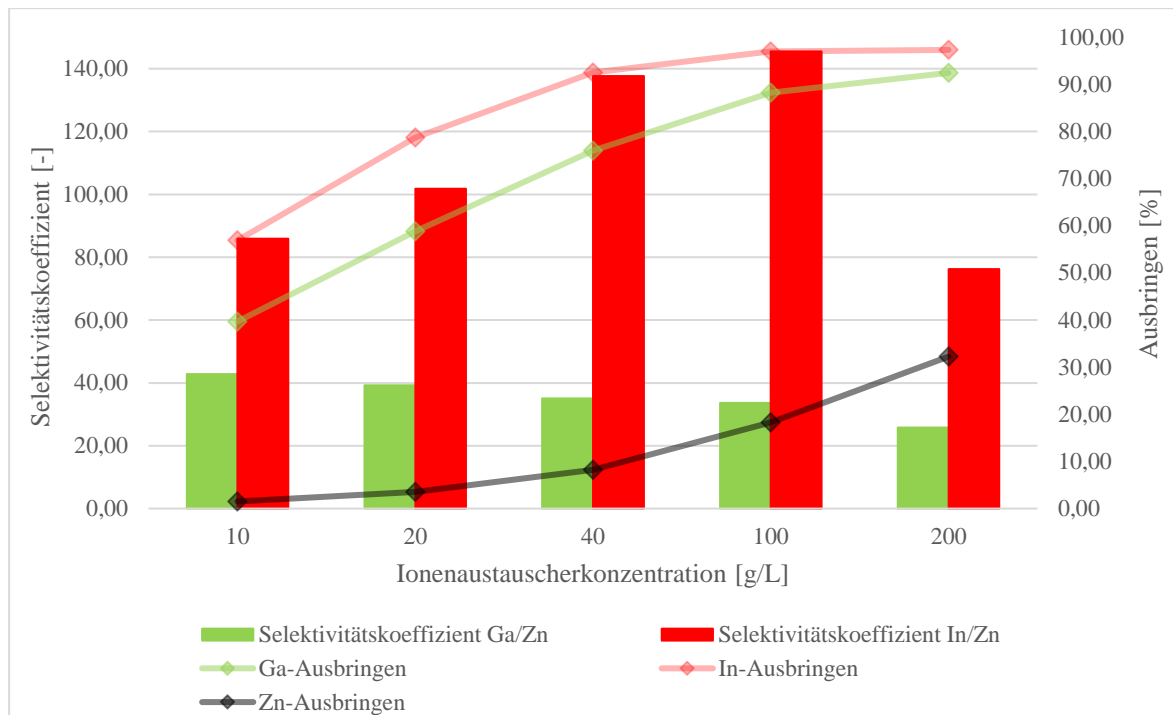


Abbildung 69: Darstellung der Selektivitätskoeffizienten von Gallium, Indium und Zink sowie die Sondermetall- und Zinkausbringen für den Ionenaustauscher Puromet™ MTS 9570 bei variierender Ionenaustauscherkonzentration (Material: Generische Lösung 700 West; pH-Wert: 2;  $t_{\text{Kond}}$ : 30 min; Temperatur: 20 °C)

Wie aus Abbildung 69 hervorgeht, kann mit der Erhöhung der Ionenaustauscherkonzentration eine Änderung des Adsorptionsverhaltens aller Elemente erzielt werden. Ebenfalls ist zu erkennen, dass für die generische Lösung 700 West die Kurven des Galliums und des Indiums zunächst parallel verlaufen und sich erst bei höheren Ionenaustauscherkonzentrationen einander annähern. Die Ausbringen sind bei 10 g/L Harz mit einem Wert von 57 % (Indium) bzw. 40 % (Gallium) und 1,5 % (Zink) vergleichsweise gering. Die Adsorption steigt für alle drei Elemente mit zunehmender Ionenaustauscherkonzentration. So kann bei einer Verdopplung der Konzentration das Sondermetallausbringen um 20 % gesteigert werden; bei 40 g/L werden 76 % des Galliums und 92 % des Indiums ausgebracht. Wird die Ionenaustauscherkonzentration auf 200 g/L erhöht, können 97 % Indium- sowie 92 % Galliumausbringen erzielt werden. Gleichzeitig steigt die Adsorption des in Lösung befindlichen Zinks auf 32 % an. Der Selektivitätskoeffizient für Indium steigt, ebenso wie die Ausbringen, von einem Ausgangswert von 86 bei 10 g/L bis zu einem Wert von 146 bei einer Ionenaustauscherkonzentration von 100 g/L. Anschließend fällt er bei 200 g/L auf 76 ab. Für Gallium wird der beste Selektivitätskoeffizient bei 10 g/L mit einem Wert von 43 erzielt. Bei weiter steigender Ionenaustauscherkonzentration sinkt er jedoch sukzessive auf einen Wert von 26.

Die Resultate der identischen Untersuchungen für das Ionenaustauscherharz Resinex™ CH-23 sind in Abbildung 70 dargelegt.

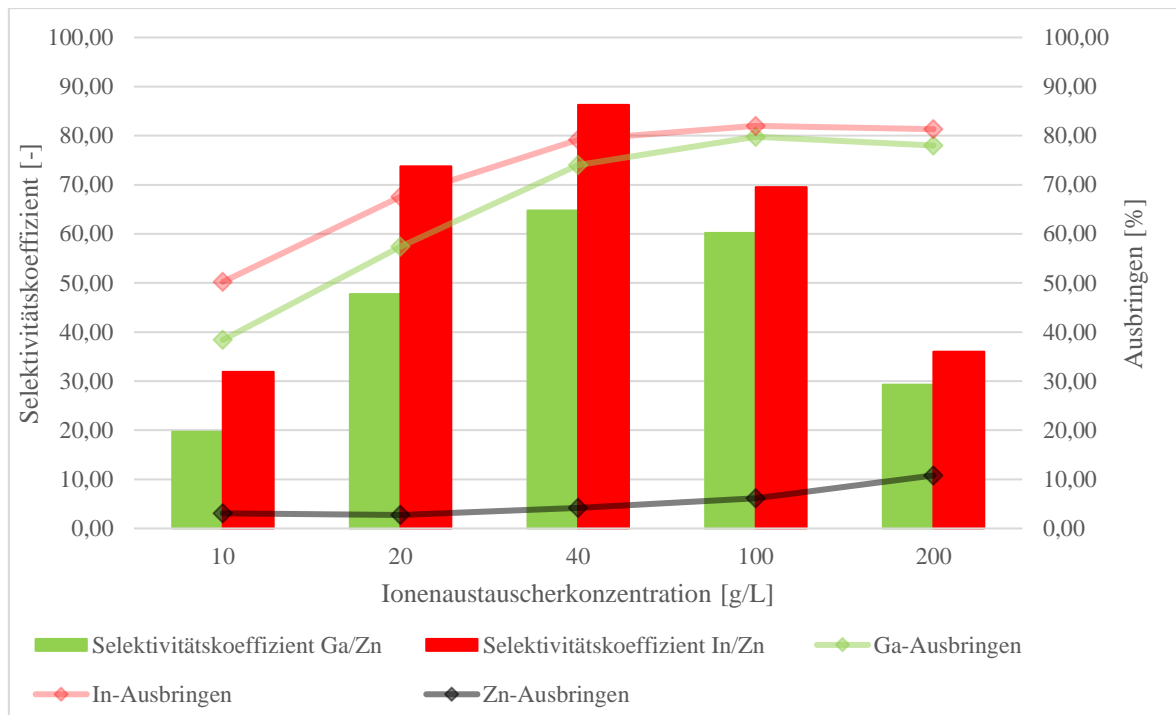


Abbildung 70: Darstellung der Selektivitätskoeffizienten von Gallium, Indium und Zink sowie die Sondermetall- und Zinkausbringen für den Ionenaustauscher Resinex™ CH-23 bei variierender Ionenaustauscherkonzentration (Material: Generische Lösung 700 West; pH-Wert: 3;  $t_{\text{Kond}}$ : 30 min; Temperatur: 20 °C)

Ähnlich wie für den Ionenaustauscher Puromet™ MTS 9570 weist das vorliegende Harz bei einer Konzentration von 10 g/L den geringsten Wert der Sondermetall- und des Zinkausbringen auf. Das in Lösung befindliche Indium adsorbiert zu 60 %, Gallium zu 38 % und Zink zu geringen Anteilen von 3 %. Bei zunehmender Konzentration nehmen sowohl die Ausbringen der Sondermetalle, in geringem Umfang auch das Zinkausbringen sowie die Selektivitätskoeffizienten der Sondermetalle bis zu einer Konzentration von 40 g/L zu. Hier werden Ausbringen von 74 % (Gallium) und 79 % (Indium) erzielt. Der Selektivitätskoeffizient des Galliums steigt von anfänglich 20 auf 65 an, jener des Indiums von 32 auf 86. Wird die Ionenaustauscherkonzentration weiter angehoben, so können die Ausbringen um wenige Prozentpunkte gesteigert werden, der Selektivitätskoeffizient nimmt jedoch wieder ab. Für den vorliegenden Ionenaustauscher kann somit für einen pH-Wert von 3 eine Ionenaustauscherkonzentration von 40 g/L empfohlen werden, da hier sowohl die Ausbringen bereits in einem akzeptablen Bereich liegen als auch die Selektivität am höchsten ist. Bei geringeren pH-Werten ist jedoch zu beobachten, dass sich die Selektivität, ähnlich der Lösung 500 West, in Richtung geringerer Ionenaustauscherkonzentrationen verschiebt (bei gleichzeitig schlechteren Ausbringen). Dennoch ist eine mindestens zweistufige ionenselektive Trennung zu empfehlen, um die gesamte Entfernung der Galliumfracht aus der Lösung zu gewährleisten.

#### 6.4.6 Beladung und Regenerierung der Ionenaustauscherharze

Die theoretisch maximale Beladung von Ionenaustauscherharzen wird von den jeweiligen Herstellern mit dem Wert der totalen Kapazität angegeben. Dieser wird in der Regel in eq/L (Äquivalentkonzentration pro Liter Harz) oder aber mit einer exakten Mengenangabe in Gramm eines Elements pro Liter Harz angegeben. Letzterer bezieht sich jedoch meist auf ein bestimmtes Element, für welches sich der jeweilige Ionenaustauscher besonders eignet. Beide Werte können jedoch in die jeweils andere Einheit und für unterschiedliche Elemente überführt werden. Für diese Berechnung werden gängige physikalisch-chemische Größen wie Stoffmengenkonzentration, molare Masse und die Wertigkeit der Zielemente benötigt. Beispielhaft werden diese Berechnungen für den in dieser Arbeit als potentiell geeignet ausgewählten Ionenaustauscher Puromet™ MTS 9570 durchgeführt. Laut Herstellerangaben besitzt er eine totale Kapazität von 18 g Fe<sup>3+</sup> pro Liter Harz. Aus nachfolgender Tabelle 25 sind die umgerechneten Werte für Gallium und Indium zu entnehmen. Dabei ist zu beachten, dass in Tabelle 25 neben der totalen Kapazität auch eine nutzbare Kapazität angegeben ist; diese beruht auf der Annahme, dass etwa 60 % der totalen Kapazität tatsächlich während des Ionenaustauschprozesses aktiv genutzt werden.

Tabelle 25: Berechnung von Kapazität, maximalem Aufgabevolumen und Sondermetallkonzentration im Regenerat für den Ionenaustauscher Puromet™ MTS 9570

<b>Berechnete Parameter</b>	<b>Einheit</b>	<b>Gallium</b>		<b>Indium</b>
		500 W	700 W	700 W
<i>Totale Kapazität</i>	[g/L]	23,2		38,3
<i>Nutzbare Kapazität</i>	[g/L]	13,9		23,0
<i>Maximales Lösungsvolumen bei totaler Kapazität</i>	[m <sup>3</sup> /L]	7,7	4,1	3,4
<i>Maximales Lösungsvolumen bei nutzbarer Kapazität</i>	[m <sup>3</sup> /L]	4,6	2,4	2,0
<i>Konzentration im Regenerat bei totaler Kapazität</i>	[g/L]	12,0		19,7
<i>Konzentration im Regenerat bei nutzbarer Kapazität</i>	[g/L]	7,2		11,82

Umgerechnet weist das Harz Puromet™ MTS 9570 eine totale Kapazität von 23 g Gallium pro Liter sowie 38 g Indium pro Liter Ionenaustauscher auf, während die angenommene nutzbare Kapazität bei 14 g/L Gallium bzw. und 23 g/L Indium liegt. In Kombination mit den Werten der Ausgangskonzentration der Sondermetalle kann errechnet werden, wie viel Lösung aufgegeben werden muss, um die maximale Beladung zu erreichen und somit eine Regenerierung des Ionenaustauschers durchgeführt werden sollte. Für die Lösung 500 West kann theoretisch ein Lösungsvolumen von 7,7 m<sup>3</sup> auf ein Liter Harz aufgegeben werden, bei Betrachtung der nutzbaren Kapazität sinkt dieses auf 4,6 m<sup>3</sup>/L. Da die Lösung des Querschlags 700 West eine höhere Konzentration des Galliums enthält ist die

maximale Beladung bereits nach 4,1 m<sup>3</sup>/L respektive 2,4 m<sup>3</sup>/L (nutzbare Kapazität) erreicht. Um eine vollständige Beladung an Indium zu erzielen, muss ein Lösungsvolumen von 3,4 m<sup>3</sup> mit einem Liter Ionenaustauscher in Kontakt gebracht werden, real sind es 2 m<sup>3</sup>. Es ist jedoch zu beachten, dass sich in der Lösung des Querschlags 700 West sowohl Gallium- als auch Indiumionen befinden und somit kein genaues Volumen angegeben werden kann, bis eine vollständige Beladung mit beiden Metallen abgeschlossen ist.

Wie bereits angesprochen erfolgt nach der Beladung des Ionenaustauscherharzes eine Regenerierung. Als Regenerierung wird die Desorption der zuvor adsorbierten Metallionen bezeichnet. Eine solche Regenerierung wird in der Regel über frische und höher konzentrierte Säure (oder Base) realisiert, welche ausreichend H<sup>+</sup>- (bzw. OH<sup>-</sup>) Ionen mit sich führt, um die am Ionenaustauscher gebundenen Ionen zu verdrängen. Dieser Prozess kann, bei Säulen-Ionenaustauschern, sowohl im Gleich- als auch im Gegenstrom betrieben werden. Durch gezielten und möglichst geringen Einsatz von Chemikalien wird im Regenerat eine Anreicherung der Sondermetalle gegenüber der Ausgangslösung erzielt, so dass eine Weiterverarbeitung der Lösung wirtschaftlich umsetzbar sein kann. Da die experimentelle Regenerierung der Ionenaustauscherharze im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht betrachtet wird, werden auch hierfür mit Hilfe von Herstellerangaben, den bekannten Prozessparametern und Chemikalieneigenschaften theoretische Berechnungen angestellt. So werden die in Tabelle 25 aufgeführten Werte zur Konzentration der Sondermetalle in Lösung nach der Regenerierung über die Herstellervorgaben der benötigten Menge und Konzentration der zu verwendenden Salzsäure genutzt. Die daraus resultierenden Konzentrationen in Bezug auf die nutzbare Kapazität liegen bei 7,2 g/L Gallium und 11,8 g/L Indium. Auch hier ist zu beachten, dass die Betrachtung für die jeweils einzelnen Metalle gilt und nicht in Kombination miteinander.

Die Regeneratlösungen könnten nun, ausreichende Sondermetallgehalte vorausgesetzt, in entsprechende Prozesse integriert und dort weiterverarbeitet werden. Die Möglichkeiten und Grenzen dieser Verfahren werden im Folgenden betrachtet.

#### **6.4.7 Weiterverarbeitung der Regeneratlösung**

Um die HT-Metalle im letzten Schritt in reiner Form gewinnen zu können, ist es von großer Bedeutung, einen Industrieabnehmer zu finden, welcher die erzeugten Lösungen in die eigene Produktion einbinden kann. Für die Elemente Gallium und Indium stehen nicht viele Unternehmen auf dem Markt zur Verfügung; ein potentieller Abnehmer könnte dabei jedoch PPM Pure Metals der Recylex Group sein. Dieses Unternehmen befasst sich seit über 60 Jahren mit der Herstellung von höchstreinen (7N5) Metallen und deren Ver-

bindungen, so auch für Gallium und Indium, wenn auch vorwiegend aus Sekundärrohstoffen [81]. Von der PPM Pure Metals werden bestimmte Anforderungen an die Regeneratlösungen gestellt, damit diese in den bestehenden Prozess eingebunden werden können. Zum einen sollte die Lösung möglichst in salzsaurer Form vorliegen, zum anderen sind die Mindestgehalte der Elemente von Bedeutung. Diese sollten sowohl für Gallium als auch für Indium in der Lösung mindestens 5 g/L betragen. Kann das Regenerat diesen Ansprüchen genügen, so kann es grundsätzlich in den bestehenden Prozess eingeschleust werden. Das Gallium wird in einem ersten Schritt über eine Fällung aus der salzsauren Lösung separiert und anschließend mittels Elektrolyse zu Gallium-Metall verarbeitet. Das in Lösung befindliche Indium wird durch unedlere Metalle zementiert, abfiltriert, gepresst und eingeschmolzen. Für den Gewinnungsprozess ist es zudem irrelevant, ob sich ausschließlich Gallium oder Gallium und Indium in der Lösung befinden. Die beiden Metalle können nacheinander separiert werden. Ein weiteres Augenmerk liegt auf den in der Lösung enthaltenen Verunreinigungen. Kupfer, Eisen, Zink und Antimon sind nicht zwangsläufig als Störstoff anzusehen, so lange die Konzentrationen vergleichsweise gering sind. Auf Grund der zu geringen Metallwerte können diese jedoch nicht wirtschaftlich gewonnen werden, sie gehen im Prozess der PPM Pure Metals dem Kreislauf verloren. Über die Gehalte der Verunreinigungen kann jedoch keine pauschale Aussage getätigt werden, dies muss von Fall zu Fall geprüft werden, vorzugsweise mit größeren Mengen an Regeneratlösung [82]. Werden nun die Qualitätsanforderungen der salzsauren Lösung und die Mindestgehalte mit den berechneten Ergebnissen aus vorangegangenem Kapitel betrachtet, so kann festgestellt werden, dass in der Theorie diese Bedingungen erfüllt werden können. Die Ionenaustauscherharze werden sowohl mit Salzsäure konditioniert als auch regeneriert. Des Weiteren werden den Berechnungen zufolge nach vollständiger Beladung und Regenerierung die Mindestgehalte von 5 g/L Gallium bzw. Indium erfüllt.

Da das Maß an Verunreinigungen wie Kupfer, Eisen und Zink im Einzelfall geprüft werden muss, kann derzeit keine Aussage getroffen werden, ob diese einer Weiterverarbeitung des Regenerats im Wege stehen. Wie hoch eine Vergütung der Regeneratlösung angesetzt wird, ist einerseits von der Qualität der Lösung, aber auch sehr stark von aktuellen Rohstoffpreisen abhängig.

#### **6.4.8 Übertragung der Ergebnisse auf die reale Laugungslösung**

Ein letzter wichtiger Schritt ist die Übertragung der bisherigen Untersuchungsergebnisse von der generischen Lösung auf die reale Laugungslösung. Dafür sollen die Ergebnisse mit

den besten Ausbringen der beiden Ionenaustauscher Puromet<sup>TM</sup> MTS 9570 und Resinex<sup>TM</sup> CH-23 aus den vorherigen Kapiteln auf die Laugungslösung angewandt werden.

Da die originale Laugungslösung einen pH-Wert von  $< 1$  aufweist, soll zunächst der pH-Wert auf 2 bzw. 3 angehoben werden, um gleiche Versuchsbedingungen herzustellen. Doch bereits bei geringer Zugabe von Natronlauge fallen erste Lösungsbestandteile aus. Ein möglicher Grund für dieses Phänomen ist, dass die in der Lösung vorliegenden Eisenspezies ein anderes Verhältnis von  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  aufweisen als in der generischen Lösung. Weiter ist nicht ausgeschlossen, dass weitere Bestandteile in der Lösung vorliegen, welche sich während des Laugungsvorgangs aus den Konzentraten gelöst haben (geringe Anteile an Gangart beispielsweise) und bei niedrigen pH-Werten unter Zugabe von NaOH ausfallen. Um eine mögliche Co-Fällung von Gallium – und im Falle der Lösung 700 West auch Indium – zu vermeiden, wird die Übertragung der restlichen Parameter bei dem natürlichen pH-Wert der Laugungslösung durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen für die Originallösung können Abbildung 71 entnommen werden.

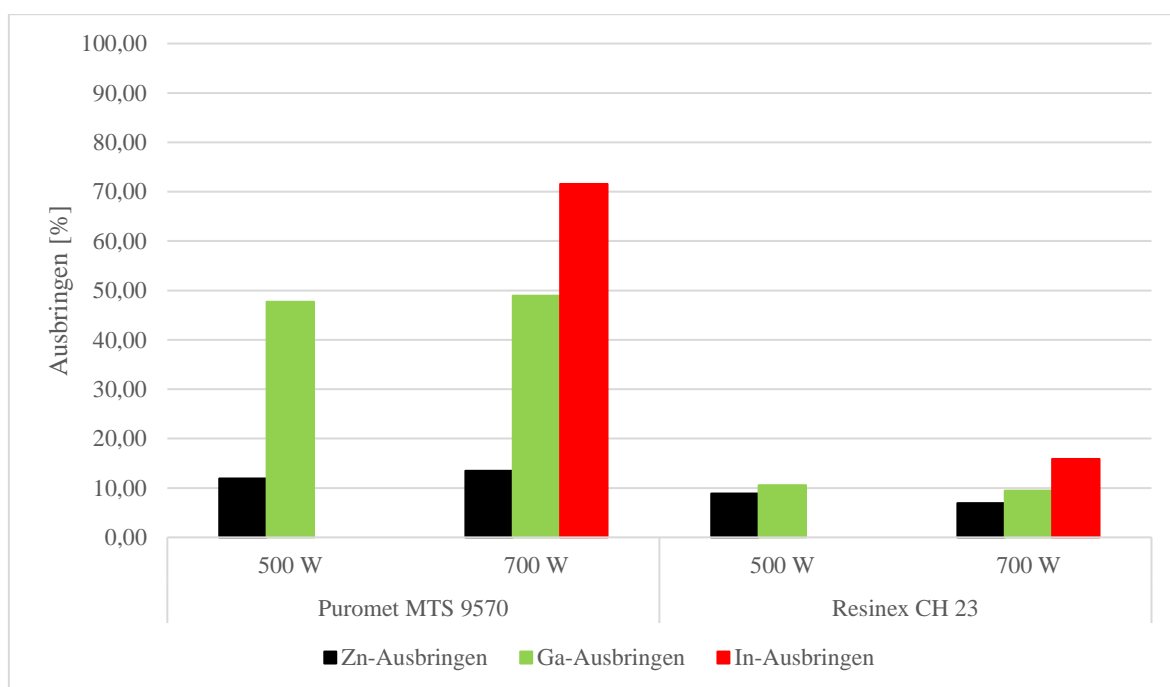


Abbildung 71: Ausbringen der Ergebnisübertragung der Ionenaustauscherharze Puromet<sup>TM</sup> MTS 9570 und Resinex<sup>TM</sup> CH-23 auf die Laugungslösungen 500 West und 700 West (Material: Originale Laugungslösungen; Ionenaustauscherkonzentration: 200 g/L; pH-Wert:  $< 1$ ;  $t_{\text{kond.}}$ : 30 min; Temperatur: 20 °C)

Die Ausbringen, sowohl jene des Zinks als auch jene des Galliums und des Indiums liegen bei der Übertragung der Parameter auf die jeweilige Laugungslösung deutlich unter denen der generischen Lösung. So kann mit dem Ionenaustauscher Puromet<sup>TM</sup> MTS 9570 ein maximales Galliumausbringen von 48 % und 49 % für die Lösungen 500 West respektive 700 West erzielt werden. Der Selektivitätskoeffizient des Galliums gegenüber des Zinks

erreicht für 500 West einen Wert von 5, für 700 West einen Wert von 6. Das gelöste Indium adsorbiert zu 72 % an das Austauscherharz Puromet<sup>TM</sup> MTS 9570, der Selektivitätskoeffizient für Indium zu Zink weist einen Wert von 16 auf. Die Ausbringen für Zink liegen im Bereich zwischen 12 % und 14 %.

Für den Ionenaustauscher Resinex<sup>TM</sup> CH-23 fallen die Ausbringen geringer aus als jene des Puromet<sup>TM</sup> MTS 9570. Die Galliumionen beider Lösungen lagern sich zu rund 10 % an den Austauscher an. Die Koeffizienten liegen sowohl für 500 West als auch für 700 West bei 1,4 %. Das Zink der Lösung 500 West wird zu 2 % mehr aus der Lösung aufgenommen als bei 700 West. Die Indiumionen weisen eine Adsorption von lediglich 16 % und einen Selektivitätskoeffizienten von 2,6 auf.

Auf Grund dieser Ergebnisse kann festgehalten werden, dass für die Originallösungen 500 West und 700 West mit der vorliegenden Parametrisierung weder eine zufriedenstellende Anlagerung der Sondermetalle noch eine akzeptable ionenselektive Trennung zu erzielen ist. Dies kann zum einen auf den niedrigeren pH-Wert zurückzuführen sein, welcher auf Grund der Ausfällungen nicht weiter angepasst wird und somit bei  $< 1$  liegt. Wobei die Ergebnisse mit den generischen Lösungen gezeigt haben, dass zwar mit niedrigerem pH-Wert die Ausbringen sinken, die Selektivität in der Regel jedoch zunimmt. Zum anderen ist zusätzlich zu beachten, dass sich in den realen Laugungslösungen weitere Ionen in Lösung befinden können, welche in den vorlaufenden Versuchen keine oder nur eine untergeordnete Relevanz besitzen und infolgedessen nicht analysiert werden, für die Untersuchungen mit den Ionenaustauschern aber von entscheidender Bedeutung sein könnten.

## **6.5 Alternative Verfahrensrouten mittels Dichtentrennung am Beispiel des Pb-Zn-Erzes aus Querschlag 500 W**

Wie die zuvor ausgeführten Aufbereitungsuntersuchungen zeigen, ist eine Anreicherung der Hauptminerale Zinkblende und Bleiglanz mit Hilfe der Flotation in hohem Maße und selektiv gegenüber der Gangart möglich, weshalb diese Verfahrensrouten für Sulfiderze bevorzugt in der Praxis eingesetzt wird. Doch wie bereits in Kapitel 4.4.2.4 beschrieben ist, birgt dieses Sortiervorgehen und die damit einhergehenden Begleitumstände gewisse Umwelt Risiken, die gerade bei einer Umsetzung neuer Aufbereitungsanlagen in Deutschland ggfs. Probleme verursachen könnten. Aus diesem Grund wird im vorliegenden Abschnitt eine alternative Verfahrensrouten der Anreicherung über die spezifische Dichte untersucht. Da aus in Kapitel 4.4.2.4 genannten Motiven eine Feinzerkleinerung vermieden werden



soll und somit die Erzproben nach der Mittelzerkleinerung verarbeitet werden, stünden laut Literatur [1] [6] unterschiedliche Aggregate wie beispielsweise Setzmaschinen, Wendelrinnen sowie Zykclone und Nassherde zur Verfügung. Hier wird mit dem Nassherd gearbeitet.

Um eine erfolgreiche Dichtentrennung zu gewährleisten, sollten zwei Bedingungen erfüllt sein. Zum einen müssen die Wertminerale aufgeschlossen vorliegen und zum anderen muss eine ausreichend hohe Differenz der spezifischen Dichten der zu trennenden Minerale bestehen. Ob letztere Bedingung erfüllt ist, kann mit Hilfe des Anreicherungskriteriums (beschrieben in Kapitel 4.3) geprüft werden. Im vorliegenden Blei-Zink-Erz aus Lautenthal ist die Trennung der Wertminerale Zinkblende und Bleiglanz von der Gangart Quarz, Calcit und ggf. in geringen Anteilen auch Siderit zu realisieren. Die spezifischen Dichten jener Minerale sind in nachfolgender Tabelle 26 aufgeführt.

*Tabelle 26: Spezifische Dichten der im Pb-Zn-Erz enthaltenen und für die nachfolgenden Untersuchungen relevanten Minerale [28] [83]*

<i>Mineral</i>	<i>PbS</i>	<i>ZnS</i>	<i>CaCO<sub>3</sub></i>	<i>SiO<sub>2</sub></i>	<i>FeCO<sub>3</sub></i>
Durchschnittliche Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	7,4	4,1	2,7	2,7	3,9

Bleiglanz besitzt mit 7,4 g/cm<sup>3</sup> die höchste spezifische Dichte, gefolgt von Zinkblende mit 4,1 g/cm<sup>3</sup>. Von der Gangart weisen sowohl Calcit als auch Quarz eine durchschnittliche Dichte von 2,7 g/cm<sup>3</sup> auf, während Siderit mit 3,9 g/cm<sup>3</sup> nahe an jener der Zinkblende liegt.

### **6.5.1 Berechnung der Anreicherungskriterien**

Im Folgenden werden die jeweiligen Anreicherungskriterien für die Trennung von Wertmineral gegenüber der Gangart und den Wertmineralen untereinander ermittelt, um eine Aussage über die theoretische Machbarkeit der Dichtentrennung zu tätigen. Die Berechnung erfolgt mit der aus Kapitel 4.3 eingeführten Gleichung ( 21).

$$\Delta\rho = \frac{\rho_h - \rho_f}{\rho_l - \rho_f} \quad \text{Gleichung ( 21)}$$

Dabei sind:	$\Delta\rho$	Anreicherungskriterium	[-]	
	$\rho_h$	Spezifische Dichte des schweren Minerals	[g/cm <sup>3</sup> ]	
	$\rho_l$	Spezifische Dichte des leichten Minerals	[g/cm <sup>3</sup> ]	
	$\rho_f$	Spezifische Dichte des Trennmediums	[g/cm <sup>3</sup> ]	[3] [45]

Das Trennmedium ist in den nachfolgenden Untersuchungen Wasser, welches über den Nassherd aufgegeben und somit mit einer spezifischen Dichte von 1 g/cm<sup>3</sup> angenommen wird. Die Ergebnisse der jeweiligen Anreicherungskriterien sind in Tabelle 27 angegeben.

*Tabelle 27: Anreicherungskriterien und Machbarkeit der Dichtentrennung für die in Lautenthal vorkommenden Minerale*

<i>Zu trennende Minerale</i>	<i>Anreicherungskriterium</i>	<i>Einschätzung zur Machbarkeit nach [3][45]</i>
PbS gegen ZnS	2,06	möglich bei Partikelgrößen > 150 µm
PbS gegen SiO <sub>2</sub> und CaCO <sub>3</sub>	3,76	einfach bei Partikelgrößen > 75 µm
ZnS gegen SiO <sub>2</sub> und CaCO <sub>3</sub>	2,82	einfach bei Partikelgrößen > 75 µm
PbS gegen FeCO <sub>3</sub>	2,21	möglich bei Partikelgrößen > 150 µm
ZnS gegen FeCO <sub>3</sub>	1,07	keine Trennung möglich

Wie Tabelle 27 zeigt, sind die Wertminerale Zinkblende und Bleiglanz nach Berechnung des Anreicherungskriteriums gut durch Dichtentrennung sowohl voneinander als auch sehr gut von der Gangart Quarz und Calcit zu separieren, auch bis zu feineren Kornklassen von 150 µm bzw. 75 µm. Weiter ist eine Trennung von Bleiglanz gegen Siderit bis zu Partikelgrößen > 150 µm möglich, Zinkblende hingegen lässt sich nach dem Anreicherungskriterium nicht von Siderit trennen.

### **6.5.2 Bestimmung des Aufschlussgrades des Ausgangsmaterials**

Für die Durchführung der Dichtentrennung des Blei-Zink-Erzes muss das Ausgangsmaterial nach der Mittelzerkleinerung in der Walzenmühle in mehrere Kornbänder klassiert werden, da sich ansonsten Korngrößen- und Dichteeffekte während des Prozesses überlagern und es so zu keinem erfolgreichen Trennvorgang kommen kann. Aus diesem Grund wird das Erz in fünf Kornklassen (identisch zur Siebmetallanalyse in Kapitel 6.2.3) mittels Sieb-

klassierung aufgeteilt. Um Aussagen über den Aufschlussgrad dieser einzelnen Fraktionen zu tätigen, werden für die beiden Fraktionen 100 µm - 500 µm und 500 µm - 1.000 µm im Folgenden die Verwachsungsverhältnisse mittels MLA bestimmt. Das Material < 100 µm sollte vom Aufschlussgrad ähnlich dem Ausgangsmaterial für die Flotation (vgl. Abbildung 32) sein, da dieses ebenfalls im Kornband < 100 µm vorliegt. Die Fraktionen 1 mm - 2 mm und > 2 mm sind zu grob für MLA-Untersuchungen, weshalb hier keine Angaben gemacht werden. Die Ergebnisse für die Kornbänder 100 µm - 500 µm und 500 µm - 1.000 µm sind in Abbildung 72 respektive Abbildung 73 dargestellt.

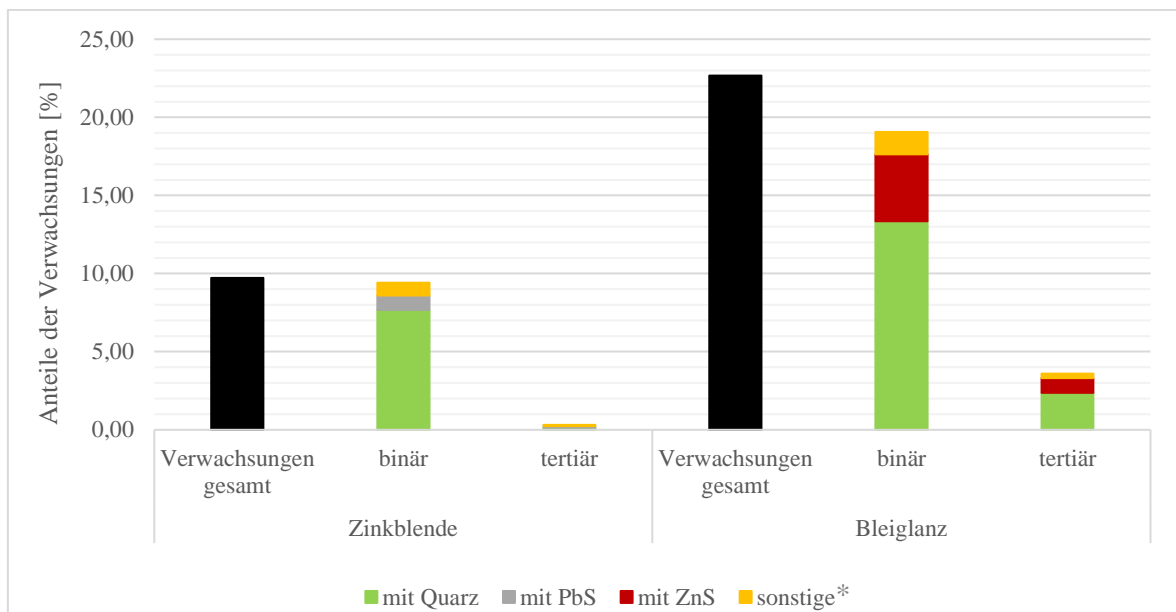


Abbildung 72: ZnS- und PbS-Aufschlussgrade für das Pb-Zn-Erz, Querschlag 500 W, bestimmt mittels MLA für die Fraktion 100 µm - 500 µm (\*  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$ ;  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{Fe}^{2+},\text{Mg},\text{Mn})(\text{CO}_3)_2$ ;  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ )

Die im Kornband 100 µm - 500 µm enthaltene Zinkblende weist zu etwa 10 % Verwachsungen auf. Davon sind rund 8 % mit Quarz, 0,9 % mit Blei und 0,8 % mit sonstigen Mineralen binär verwachsen. Ein geringer Anteil der Zinkblende zeigt tertiäre Verwachsungen. Der im Erz feiner als die Zinkblende vorliegende Bleiglanz ist zu etwa 23 % mit anderen Mineralen verwachsen, rund 19 % binär, 4 % tertiär. Die binären Verwachsungen setzen sich aus 13,34 % Quarz, 4,30 % Zinkblende und 1,43 % aus sonstigen Mineralen zusammen. 2,37 % des Bleiglanzes sind mit Quarz, 0,94 % mit Zinkblende und 0,29 % mit anderen Mineralen tertiär verwachsen.

Die Auswertung der MLA-Untersuchungen für die Fraktion 500 µm - 1.000 µm ist folgender Abbildung 73 zu entnehmen.

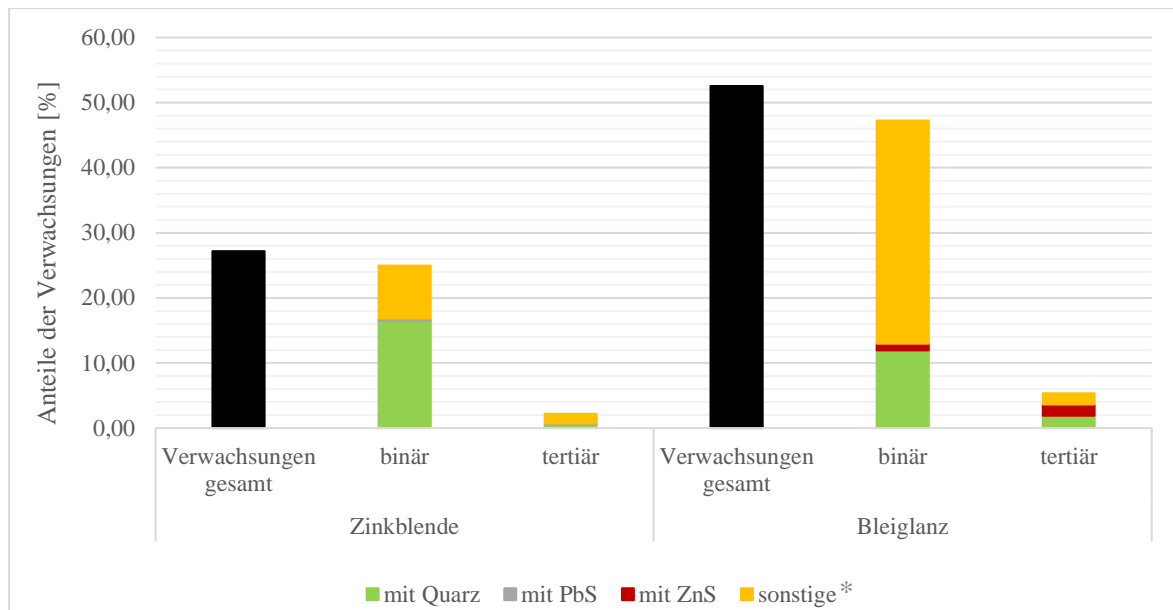


Abbildung 73: ZnS- und PbS-Auflösungsgrade für das Pb-Zn-Erz, Querschlag 500 W, bestimmt mittels MLA für die Fraktion 500 µm – 1.000 µm (\* CuFeS<sub>2</sub>, KAl<sub>2</sub>(Si<sub>3</sub>Al)O<sub>10</sub>(OH,F)<sub>2</sub>; CaCO<sub>3</sub>, Ca(Fe<sup>2+</sup>,Mg,Mn)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)

Die im Korngrößenbereich 500 µm - 1.000 µm befindliche Zinkblende ist zu 27 % verwachsen, davon rund 25 % binär und 2 % tertiär. Die binären Verwachsungen setzen sich aus 16,48 % mit Quarz und 8,10 % mit sonstigen Mineralen zusammen, lediglich 0,4 % weisen Verwachsungen mit Bleiglanz auf. Letzterer ist im vorliegenden Kornband zu etwa 53 % verwachsen, 47 % binär, 6 % tertiär. Unter den binären Verwachsungen macht Quarz einen Anteil von 12 %, Zinkblende 1 % und sonstige Minerale 34 % aus. Tertiär sind alle drei Arten annähernd gleich verteilt mit jeweils etwa 1,75 %.

Die Aufschlussuntersuchungen haben gezeigt, dass sich der Grad der Verwachsungen der feinkörnigeren Fraktion 100 µm - 500 µm zur nächst größeren Fraktion 500 µm - 1.000 µm für die vorliegende Zinkblende nahezu verdreifacht und auf den Bleiglanz bezogen in etwa verdoppelt. Auf Basis dieser Aussagen kann davon ausgegangen werden, dass die Verwachsungen in den beiden größeren Fraktionen weiter zunehmen. Auch die Wahrscheinlichkeit, den Bleiglanz und die Zinkblende jeweils als separates Schwergut zu gewinnen, nimmt mit zunehmender Korngröße und steigendem Verwachsungsgrad ab. Die Generierung eines gemeinsamen Sammelkonzentrates der beiden Wertstoffe ist dennoch möglich, weshalb alle Fraktionen auf die Machbarkeit der Dichtentrennung auf dem Nassherd hin untersucht werden.

### 6.5.3 Untersuchungen zur Dichtentrennung mittels Nassherd

Die Untersuchungen zur Dichtentrennung werden mit einem Nassherd der Firma Holman-Wilfley Limited (2,87 m<sup>2</sup> Deckfläche) durchgeführt. Dafür wird jede der fünf Fraktionen auf den Nassherd aufgegeben und während des Betriebs ein geeigneter Neigungswinkel

eingestellt. In einem ersten Durchlauf wird die Gesamtfraction eines Kornbandes aufgegeben und somit in ein Leicht- und ein Schwergut aufgeteilt. Im Anschluss wird das generierte Leichtgut nochmals auf den Nassherd aufgegeben, um die noch enthaltenen Wertminerale bei angepassten Einstellungen zu separieren. Die Resultate der Dichtentrennung sind in nachfolgender Tabelle 28 für die Kornbänder > 2 mm und 2 mm – 1 mm zusammengefasst.

Tabelle 28: Wertmetallausbringen und -konzentrationen nach der Dichtentrennung auf dem Nassherd (Kornbänder > 2 mm; 2,0 mm > x > 1,0 mm), Teil I

		<i>Ga</i>		<i>Pb</i>		<i>Zn</i>	
<i>Fraktion</i>	Massen- ausbringen [%]	Konz. [ppm]	Ausbringen [%]	Konz. [%]	Ausbringen [%]	Konz. [%]	Ausbringen [%]
<i>Gesamtmaterial &gt; 2,0 mm</i>							
<i>Schwergut</i>	37,17	71	72,42	3,89	74,93	38,48	73,03
<i>Leichtgut</i>	62,83	16	27,58	0,77	25,07	8,41	26,97
<i>Leichtgut &gt; 2,0 mm</i>							
<i>Schwergut</i>	35,43	35	57,84	1,75	54,69	21,51	59,11
<i>Leichtgut</i>	64,57	14	42,16	0,79	45,31	8,16	40,89
<i>Gesamtausbringen der Fraktion &gt; 2,0 mm</i>							
<i>Schwergut</i>	59,43	88,37		88,64		88,97	
<i>Leichtgut</i>	40,57	11,63		11,36		11,03	
<i>Gesamtmaterial 2,0 mm &gt; x &gt; 1,0 mm</i>							
<i>Schwergut</i>	50,52	73	83,25	4,04	86,39	42,21	84,08
<i>Leichtgut</i>	49,48	15	16,75	0,65	13,61	8,16	15,92
<i>Leichtgut 2,0 mm &gt; x &gt; 1,0 mm</i>							
<i>Schwergut</i>	36,99	26	75,33	1,54	71,44	16,89	79,40
<i>Leichtgut</i>	63,01	5	24,67	0,36	28,56	2,57	20,60
<i>Gesamtausbringen der Fraktion 2,0 mm &gt; x &gt; 1,0 mm</i>							
<i>Schwergut</i>	68,82	95,87		96,11		96,72	
<i>Leichtgut</i>	31,18	4,13		3,89		3,28	

Wie aus dem ersten Abschnitt der Tabelle 28 hervorgeht, kann ein Großteil der im Gesamtaufgabematerial > 2,0 mm befindlichen Wertmetalle im ersten Schritt in ein Sammelkonzentrat (Schwergut) überführt werden. Dabei werden für Gallium, Blei und Zink Ausbringen zwischen 72 % und 75 %, bei einem gleichzeitigen Massenausbringen von 37 % erzielt. Die Konzentrationen für Zink liegen im Gegensatz zum Ausgangsmaterial um das 1,5-fache, für Gallium um das 2-fache höher. Jene des Bleis sind etwas geringer als im Ausgangsmaterial > 2,0 mm. Auf Grund von noch relativ hohen Konzentrationen und Ausbringen der Wertstoffe in das erzeugte Leichtgut, wird dieses ein weiteres Mal auf den Nassherd aufgegeben. Hierbei sind weitere 54 % bis 59 % der Metalle in einem zweiten

Schwergut zu konzentrieren. Die Konzentrationen im Leichtgut bleiben jedoch nahezu unverändert. Die Gesamtausbringen der drei betrachteten Metalle der Fraktion  $> 2,0$  mm in ein Schwergut liegen zwischen 88,37 % und 88,97 %. Der Grund für die unveränderten Konzentrationen im Leichtgut sind wahrscheinlich die zu grobe Körnung des Materials bzw. die für diese Körnung zu feinen Verwachsungen, wodurch eine 100 %ige Trennung der Wertminerale gegen das taube Gestein nicht umzusetzen ist. Eine Möglichkeit, die Ausbringen für diese Ausgangskorngröße zu verbessern, besteht in der Realisierung eines Klassier- und Zerkleinerungskreislaufes, in dem das Material  $> 2,0$  mm (5,51 % vom Ausgangsmaterial, vgl. Tabelle 16) nach der Klassierung in die Mittelzerkleinerung zurückgeführt wird und somit in die feineren Kornklassen überführt werden kann.

Wie weiter aus Tabelle 28 entnommen werden kann, sind für das Kornband zwischen 1 mm und 2 mm bereits in der ersten Trennstufe auf dem Nassherd Wertstoffausbringen von 83,25 % für Gallium, 86,39 %, für Blei sowie 84,08 % für Zink in einem Sammelkonzentrat realisierbar. Die Gallium- und Zinkkonzentrationen im Schwergut liegen im Bereich der zweifachen Ausgangskonzentrationen, die des Bleis hingegen bleibt im Vergleich zum Aufgabematerial  $2\text{ mm} > x > 1\text{ mm}$  nahezu unverändert. Die Wertmetallgehalte im Leichtgut liegen im Bereich der gröberen Fraktion  $> 2\text{ mm}$ , weshalb sie ebenfalls in einer zweiten Stufe auf den Nassherd aufgegeben werden. Mit diesem Verfahrensschritt werden die Gesamtausbringen der drei betrachteten Metalle für das Kornband  $2\text{ mm} > x > 1\text{ mm}$  allesamt auf über 95 % angehoben und die Konzentrationen im Leichtgut halbiert (Blei) bzw. um den Faktor 3 (Gallium und Zink) reduziert.

Die Resultate der Dichtentrennung für die beiden feineren Fraktionen  $1,0\text{ mm} > x > 0,5\text{ mm}$  und  $0,5\text{ mm} > x > 0,1\text{ mm}$  sind in Tabelle 29 aufgeführt.

Tabelle 29: Wertmetallausbringen und -konzentrationen nach der Dichtentrennung auf dem Nassherd (Kornbänder  $1,0 > x > 0,5 \text{ mm}$ ;  $0,5 \text{ mm} > x > 0,1 \text{ mm}$ ), Teil II

		<i>Ga</i>		<i>Pb</i>		<i>Zn</i>	
<i>Fraktion</i>	Massen- ausbringen [%]	Konz. [ppm]	Ausbringen [%]	Konz. [%]	Ausbringen [%]	Konz. [%]	Ausbringen [%]
<i>Gesamtmaterial 1,0 mm &gt; x &gt; 0,5 mm</i>							
<i>Schwergut</i>	49,35	71	90,81	5,01	92,87	46,00	91,96
<i>Leichtgut</i>	50,65	7	9,19	0,37	7,13	3,92	8,04
<i>Gesamtmaterial 0,5 mm &gt; x &gt; 0,1 mm</i>							
<i>Schwergut PbS</i>	0,84	20	0,42	54,82	11,85	11,38	0,43
<i>Schwergut ZnS</i>	33,38	83	69,76	9,20	79,01	46,44	68,96
<i>Leichtgut</i>	65,78	18	29,82	0,54	9,14	10,46	30,61
<i>Leichtgut 0,5 mm &gt; x &gt; 0,1 mm</i>							
<i>Schwergut ZnS</i>	32,36	44	70,05	0,89	71,47	30,64	86,03
<i>Leichtgut</i>	67,64	9	29,95	0,17	28,53	2,38	13,97
<i>Gesamtausbringen der Fraktion 0,5 mm &gt; x &gt; 0,1 mm</i>							
<i>Schwergut PbS</i>	0,84	0,42		11,85		0,43	
<i>Schwergut ZnS</i>	54,66	90,65		85,54		95,30	
<i>Leichtgut</i>	44,50	8,93		2,61		4,28	

Tabelle 29 zeigt, dass für das Kornband  $1,0 \text{ mm} > x > 0,5 \text{ mm}$  bereits in einer ersten Stufe sowohl für die Haupt- als auch das Begleitelemente Ausbringen von über 90 % realisiert werden. Das Massenausbringen beträgt rund 50 %. Die Konzentrationen von Blei und Zink können gegenüber der Ausgangsfraktion verdoppelt werden, jene für Gallium wird um das 1,6-fache angehoben. Eine zweite Stufe mit dieser Fraktion ist nicht zu realisieren, auf dem Nassherd ist keine weitere Ausbildung von Fahnen erkennbar.

Bei der Aufgabe des Kornbandes  $0,1 \text{ mm} - 0,5 \text{ mm}$  bilden sich, anders als bei den größeren Fraktionen, zwei Schwergutfahnen aus – eine feine silbrig-grau glänzende am oberen Ende des Materialbettes und eine bräunliche, sehr viel breitere in der Mitte, unter die sich noch in hellem Grau das taube Gestein anschließt. An den farblichen Unterschieden ist deutlich zu erkennen, dass es sich um ein Blei- und ein Zinkkonzentrat handelt. Wie ebenfalls aus Tabelle 29 entnommen werden kann, macht das Bleikonzentrat mit 0,84 % Massenausbringen nur einen geringen Anteil des gesamten Aufgabematerials aus, was zu einem verhältnismäßig schlechten Bleiausbringen von nur 11,85 % führt. Wird jedoch die Konzentration der Wertmetalle in jenem Konzentrat betrachtet, so kann festgestellt werden, dass es sich um eine vergleichsweise reine Bleifraktion handelt, welche noch Zinkverunreinigungen von etwa 11 % enthält.

Im Zinkkonzentrat werden etwa 70 % des Galliums und des Zinks vereint, die Ausgangskonzentration der Fraktion kann auch hier in etwa verdoppelt werden. Ebenfalls in das Zinkkonzentrat werden weitere 80 % des Bleis bei einer Konzentration von 9,20 % ausgebracht. Für das vorliegende Kornband kann in einer zweiten Trennstufe das Leichtgut ein weiteres Mal in ein Leicht- und ein Schwergut aufgeteilt werden, so dass ein Gesamtausbringen des Bleis von etwa 97 % erzielt wird. Das Galliumausbringen in das dafür vorgesehene Zinkkonzentrat beträgt 90,65 %, Zink wird zu 95,30 % ausgebracht.

Auf Grund der geringen Partikelgröße ist die Fraktion < 0,1 mm für die Sortierarbeit auf dem Nassherd nicht geeignet. Diese könnte mit anderen Aggregaten, welche für feinere Korngrößen ausgelegt sind, untersucht oder einer flotativen Aufbereitung zugeführt werden. Erste Testversuche an einem Falcon Concentrator haben gezeigt, dass mit ausgewählten Parametern in einer ersten Stufe Bleiausbringen von 84 % sowie Gallium- und Zinkausbringen von 64 % erzielt werden können. Durch weitere Optimierungen der Parameter und eine mögliche zweite Stufe sollten die Ausbringen noch zu steigern sein. Diese Untersuchungen sind jedoch nicht weiterer Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Nachfolgende Tabelle 30 zeigt die Gesamtmassen- und wertstoffausbringen für die Sortierarbeit am Nassherd, welche sich aus allen behandelten Fraktionen > 0,1 mm zusammensetzen.

*Tabelle 30: Gesamtmassen- und -wertstoffausbringen der Dichtentrennung mittels Nassherd für die Kornbänder > 0,1 mm des Pb-Zn-Erzes, Querschlag 500 W*

<i>Massenausbringen</i>	<i>Ga-Ausbringen</i>	<i>Pb-Ausbringen</i>	<i>Zn-Ausbringen</i>
<i>[%]</i>	<i>[%]</i>	<i>[%]</i>	<i>[%]</i>
60,65	93,06	95,15	94,79

Das Gesamtausbringen des HT-Metalls Gallium in die Schwergutfraktionen beläuft sich auf 93 %, die des Wirtminerals Zinkblende und des Bleiglanzes auf jeweils rund 95 % bei einem Gesamtmassenausbringen von 60,65 %.

In Bezug auf die Ausbringen steht die alternative Anreicherung durch Dichtentrennung auf dem Nassherd der flotativen Aufbereitung in nichts nach. Der Hauptunterschied beider Verfahren liegt in der Generierung eines Sammelkonzentrates (unter Ausnahme der Korngrößen 0,1 mm - 0,5 mm) und den Wertmetallgehalten der Konzentrate. Durch die Feinzerkleinerung für die Flotation sind der Bleiglanz und die Zinkblende in größerem Umfang aufgeschlossen als nach der Mittelzerkleinerung, so dass in den Schwergütern der Dichtentrennung mehr Gangart ausgetragen wird als bei der Flotation. Diese Tatsache kann auch mit dem etwa 20 % höheren Massenausbringen gegenüber der Flotation begründet



werden. Trotz der sehr guten Ergebnisse darf ein entscheidender Nachteil der Dichtentrennung nicht vernachlässigt werden: Die Generierung von mehreren Leichtgutfraktionen, welche noch verhältnismäßig hohe Konzentrationen an Wertmetallen beinhaltet. Aus diesem Grund müssen die Untersuchungen der alternativen Anreicherung tendenziell eher als eine Bergevorabscheidung angesehen werden. Die verbleibenden 40 % Leichtgutfraktionen könnten einer Feinzerkleinerung (zur Erzielung eines Aufschlusses der Wertstoffe) und einer der Korngröße adaptierten Aufbereitung zugeführt werden (analog bzw. gemeinsam mit der Feinkornfraktion < 100 µm aus der Klassierung).

#### 6.5.4 Aufschlussuntersuchung der generierten Nassherd-Fractionen

Die im vorherigen Kapitel getätigten Aussagen bezüglich der Verwachsungen und erhöhten Ausbringen von Gangart sollen im vorliegenden Kapitel durch Analysen mittels MLA überprüft werden. In folgender Abbildung 74 bis Abbildung 76 werden exemplarisch die Schwer- und Leichtgüter des Kornbandes 100 µm - 500 µm vorgestellt.

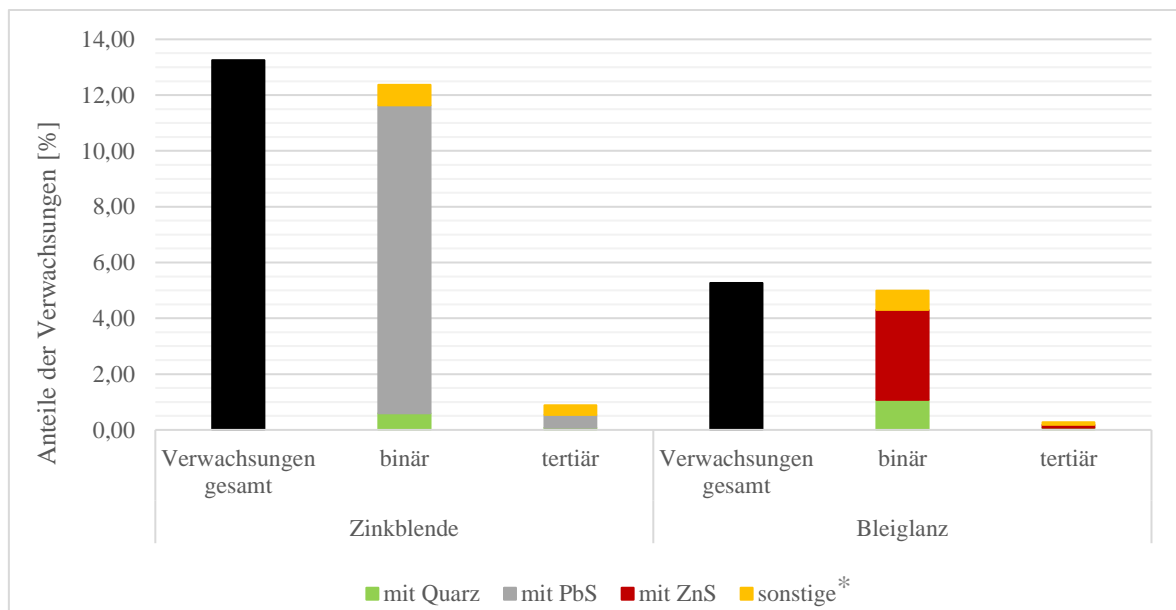


Abbildung 74: ZnS- und PbS-Verwachsungsgrade im Pb-Konzentrat der Dichtentrennung, bestimmt mittels MLA für die Fraktion 100 µm - 500 µm, 500 W (\* CuFeS<sub>2</sub>, KAl<sub>2</sub>(Si<sub>3</sub>Al)O<sub>10</sub>(OH,F)<sub>2</sub>; CaCO<sub>3</sub>, Ca(Fe<sup>2+</sup>,Mg,Mn)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)

Wie aus Abbildung 74 zu entnehmen, liegt die im Bleikonzentrat enthaltene Zinkblende zu 13,25 % verwachsen vor, davon rund 12,4 % binär und 0,8 % tertiär. Gut zu erkennen ist, dass der Großteil der Verwachsungen mit Bleiglanz vorliegt, was jedoch nicht überraschend ist, da es sich bei der betrachteten Fraktion um das Bleikonzentrat handelt. Der Anteil an Bleiglanz muss in diesen Partikeln dem der Zinkblende überlegen sein, da es sonst während der Sortierarbeit in das Zinkblendeschwergut ausgetragen würde. Ein geringer Anteil der Zinkblende ist weiterhin sowohl mit Quarz als auch mit sonstigen Mineralen verwachsen. Der Bleiglanz weist mit 5,27 % geringe Anteile an Verwachsungen

auf. Der Großteil ist auch lediglich binär und nicht tertiär verwachsen. Die binären Verwachsungen setzen sich aus 3,22 % Zink, 1,08 % Quarz und 0,69 % sonstigen Mineralen zusammen.

In nachfolgender Abbildung 75 sind beide erzeugten Schwergüter aufgeführt, also jenes aus der Sortierung der Gesamtfraktion 100 µm - 500 µm (Zn-Schwergut 1) und jenes aus der zweiten Stufe, der Aufgabe des Leichtgutes (Zn-Schwergut 2).

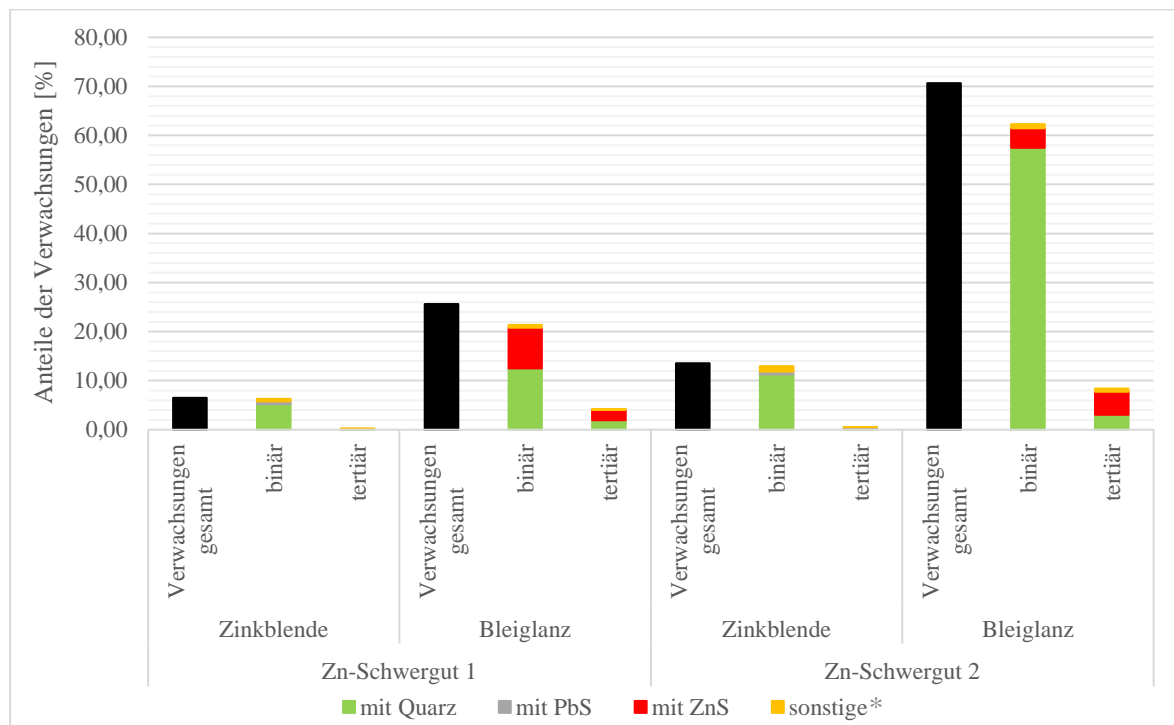


Abbildung 75: ZnS- und PbS-Verwachsungsgrade der Zn-Schwergüter der Dichtentrennung, bestimmt mittels MLA für die Fraktion 100 µm - 500 µm, 500 W (\*  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$ ;  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{Fe}^{2+},\text{Mg},\text{Mn})(\text{CO}_3)_2$ ;  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ )

Wie aus Abbildung 75 deutlich hervorgeht, unterscheiden sich die beiden generierten Zinkkonzentrate in Art und Umfang der Verwachsungen deutlich. Während die Zinkblende im Schwergut 1 zu etwa 6 % verwachsen ist, verdoppelt sich der Anteil der Verwachsungen im Schwergut 2. Für beide gilt aber, dass es sich in der Mehrheit um binäre Verwachsungen mit Quarz handelt. Noch deutlicher sind die Unterschiede der Verwachsungsgrade für den Bleiglanz ersichtlich. Im Schwergut 1 ist der enthaltene Bleiglanz zu etwa 25 % verwachsen, zu 12,51 % mit Quarz und 8,31 % mit Zinkblende. Der Bleiglanz in Schwergut 2 hingegen weist zu 70 % Verwachsungen auf, welche zu 58 % binäre Quarzverwachsungen und 4 % jene mit Zinkblende sind. Dieser Umstand weist, wie bereits zuvor angesprochen, darauf hin, dass mehr Gangart in Form von Verwachsungen in das zweite Konzentrat überführt wird.

Abbildung 76 zeigt die Ergebnisse der MLA-Untersuchungen für die beiden erzeugten Leichtgutfraktionen. Leichtgut 1 wird nach der Aufgabe des gesamten Materials 100 µm

bis 500 µm generiert und ein weiteres Mal auf den Nassherd aufgegeben. Die aus dem zweiten Sortierschritt entstehende Leichtfraktion ist als Leichtgut 2 gekennzeichnet.

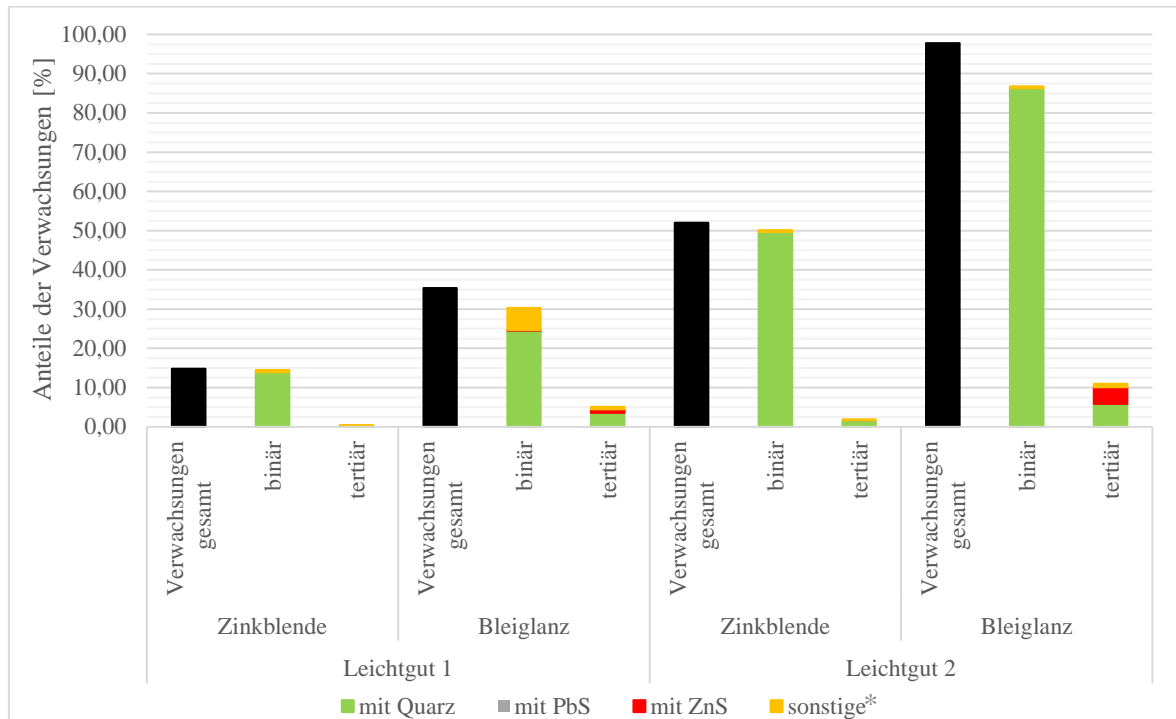


Abbildung 76: ZnS- und PbS-Verwachsungsgrade der Leichtgüter der Dichttrennung, bestimmt mittels MLA für die Fraktion 100 µm - 500 µm, 500 W (\* CuFeS<sub>2</sub>, KAl<sub>2</sub>(Si<sub>3</sub>Al)O<sub>10</sub>(OH,F)<sub>2</sub>; CaCO<sub>3</sub>, Ca(Fe<sup>2+</sup>,Mg,Mn)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)

Abbildung 76 ist zu entnehmen, dass die im Leichtgut 1 des Materials 100 µm - 500 µm enthaltene Zinkblende zu 15 % nicht aufgeschlossen vorliegt und die Verwachsungen hauptsächlich binär mit Quarz zu finden sind. Im Gegensatz dazu erreichen die Anteile der Zinkblendens-Verwachsungen für das Leichtgut 2 Werte von 52 %, wobei diese auch hier zumeist binär mit Quarz vorliegen. Der im Leichtgut 1 befindliche Bleiglanz ist zu 35 % verwachsen, davon etwa 30 % binär mit Quarz und sonstigen Mineralen sowie 5 % tertiär. Da der Bleiglanz, wie bereits in Kapitel 6.1 erläutert, im Ausgangsmaterial relativ fein verwachsen vorliegt, ist es nicht außergewöhnlich, dass die Werte der Verwachsungen für das Leichtgut 2 beinahe 100 % annehmen und zu großen Teilen mit Quarz vorliegen.

### 6.5.5 Laugung der Nassherdkonzentrate

Auch für die Zinkkonzentrate der Dichttrennung mittels Nassherd werden unterschiedliche Laugungsuntersuchungen durchgeführt. Hierbei werden, identisch zu den Flotationskonzentraten, die Säurekonzentration und die Feststoffkonzentration in Kombination mit verschiedenen Laugungstemperaturen und -dauern geprüft.

Da in der Praxis die einzelnen Fraktionen der Dichttrennung parallel über mehrere Nassherde aufbereitet würden und eine jeweilige Zerkleinerung für jede der Fraktionen nicht

wirtschaftlich wäre, ist eine Zerkleinerung für alle anfallenden Fraktionen gemäß ihrem prozentualen Anteil der vorgeschalteten Klassierung sinnvoll. Die Korngrößenverteilungen unterschiedlicher Mahldauern für das Mischkonzentrat sind in Abbildung 77 aufgetragen.

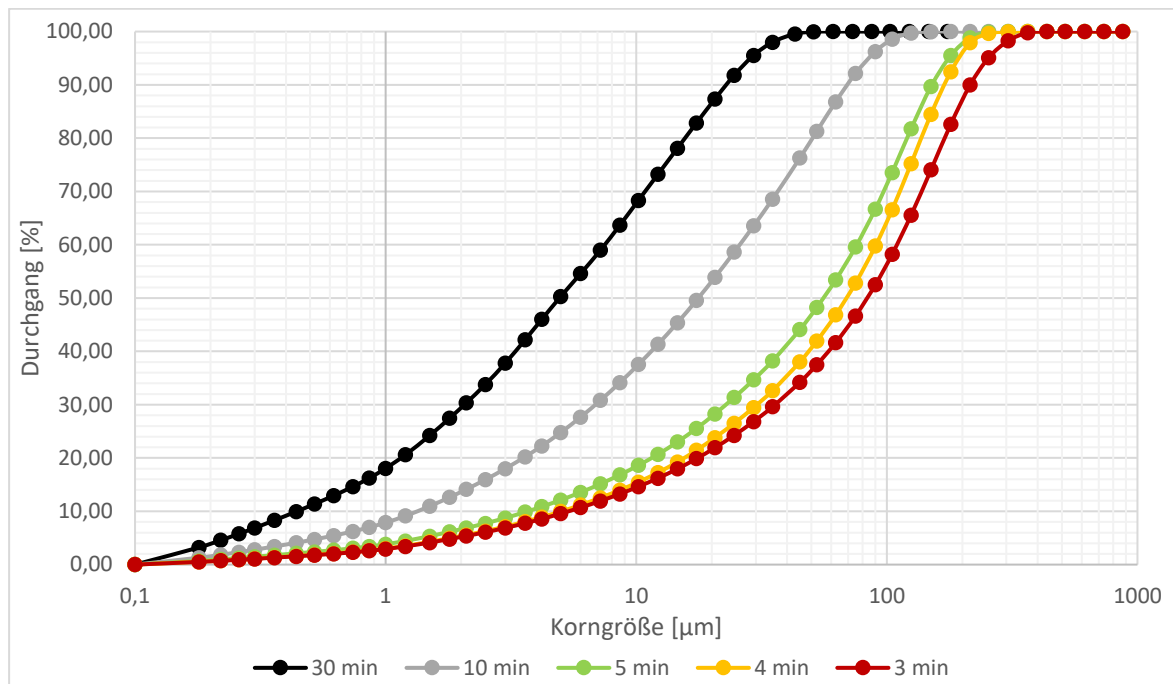


Abbildung 77: Korngrößenverteilungen des Zn-Konzentrats (prozentuale Anteile der einzelnen Fraktionen) der Dichtentrennung nach trockener Feinmahlung in der Stabmühle (Mahlkörperfüllungsgrad: 30 %; Materialfüllungsgrad: 4,1 %, relative Drehzahl: 0,78 von  $n_c$ )

Aus der Darstellung der Zerkleinerungsergebnisse ist ersichtlich, dass das Zinkblendenkonzentrat bereits nach drei Minuten eine maximale Korngröße von 300 µm aufweist. Eine Verschiebung der Durchgangskurve nach links zeigt die fortschreitende Zerkleinerung bei zunehmender Mahldauer. Nach etwa 10-minütiger Mahlung erreicht die maximale Korngröße 100 µm, nach 30 Minuten etwa 40 µm. Auch der Feinstkornanteil < 10 µm steigt mit zunehmender Mahldauer von 14 % bei 3 Minuten auf ca. 70 % nach 30 Minuten.

Die Laugungen werden, um eine gewisse Vergleichbarkeit mit den Flotationskonzentraten anzustreben, zum einen mit dem 5-minütig gemahlenen Material (Durchgangskurve ähnlich dem originalen Zn-Flotat) und zum anderen mit dem 30 Minuten gemahlenen Misch-Konzentrat (ähnlich dem gemahlenen Zn-Flotat) durchgeführt. Eine Auswahl der besten Ergebnisse der Nassherd-Konzentratlaugungen ist in folgender Abbildung 78 graphisch dargestellt.

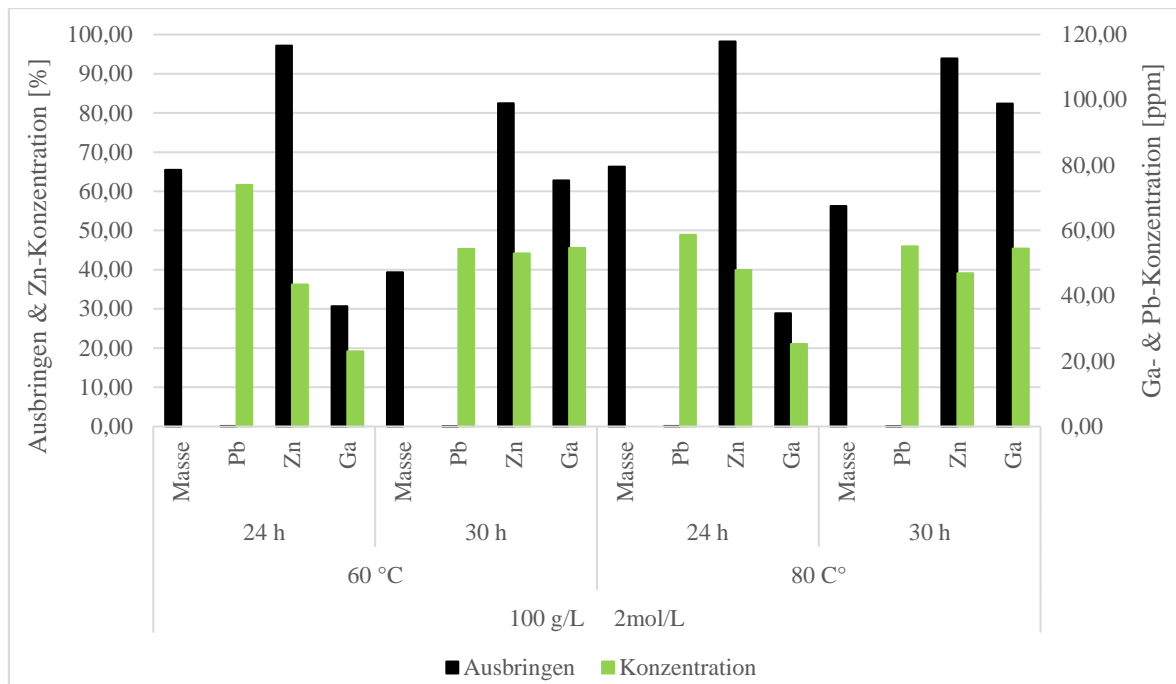
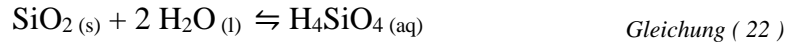


Abbildung 78: Ausbringen und Konzentrationen der Haupt- und Zielelemente in der Lösung nach schwefelsaurer Laugung des gerösteten Nassherd-Mischkonzentrates (Material: 500 W;  $c_{\text{Feststoff}}$ : 100 g/L;  $c_{\text{Säure}}$ : 2 mol/L)

Wie Abbildung 78 veranschaulicht, kann sowohl bei 60 °C als auch bei 80 °C schwefelsaurer Laugung bereits nach 24 Stunden etwa 65 % der Masse und 97 % des Zinks in die Lösung überführt werden. Es ist zu bedenken, dass sich auf Grund der alternativen Verfahrensrouten im vorliegenden Mischkonzentrat ein höherer Anteil sowohl an Gangart als auch an Bleiglanz befindet als im Zinkflotat. Das Galliumausbringen hingegen ist nach 24 Stunden der Laugung mit etwa 30 % relativ gering, und das, obwohl die Zinkblende beinahe vollständig gelöst vorliegt. Auffallend ist ebenfalls für beide Temperaturen, dass nach 30-stündiger Laugung das Ausbringen der Masse und in geringerem Umfang auch für Zink sinkt, während das Galliumausbringen um das Zweifache (60 °C) bzw. fast das Dreifache (80 °C) ansteigt. Das Blei geht, wie vorgesehen, bei allen Versuchen nur zu sehr geringen Anteilen in Lösung und liegt somit im Rückstand angereichert vor, was eine Weiterverarbeitung des Rückstands in einer pyrometallurgischen Route ermöglichen könnte. Ein Aufmahlen des Mischkonzentrates führt zu keiner signifikanten Verbesserung der in Abbildung 78 beschriebenen Ergebnisse.

Grund für die Abnahme der Massenausbringen in die Lösung bei längerer Laugungsdauer kann auf die Bildung von Kieselsäuren aus der silikatischen Gangart zurückzuführen sein, welche sich bei der durchgeführten Entwässerung des Feststoffs und der einhergehenden Abkühlung der Lösung in Kieselsäuregel in kolloidaler Form umwandeln. Lange Entwässerungszeiten sowie eine gelartige Beschaffenheit der Laugungsrückstände bestätigen diese Annahme.

Liegt  $\text{SiO}_2$  in großer Verdünnung mit Wasser vor, so kommt es gemäß Gleichung ( 22 ) zu einer Bildung von Kieselsäuren, welche die charakteristische Eigenschaft zur Kondensation (Umkehrung der Gleichung ( 22 )) aufweisen [39].



Dabei sind:

$\text{SiO}_2$	Siliziumdioxid
$\text{H}_2\text{O}$	Wasser
$\text{H}_4\text{SiO}_4$	Kieselsäure

Die Kondensation der einfachen (Mono)Kieselsäure erfolgt über mehrere Schritte zu einer kugelförmigen Polykieselsäure; dies kann je nach pH-Wert innerhalb von Sekunden geschehen (alkalisch) oder aber bis zu mehreren Tagen dauern (sauer). Die gebildete Polykieselsäure ist gegen weitere Kondensation unbeständig und geht unter Bildung von Sauerstoffbrücken Verbindungen untereinander ein, so dass eine weitmaschige amorphe Kieselsäure entsteht, welche auch als Kieselsäuregel bezeichnet wird [39].

Mit einem Zinkausbringen von 94 % und einem Galliumausbringen von 82 % erzielt die 30-stündige Laugung des für 5 Minuten zerkleinerten Mischkonzentrates bei 80 °C somit annähernd die Ergebnisse der hydrometallurgischen Verarbeitung des ultrafeingemahlenden Zinkflotates aus Kapitel 6.4.1.2.

## 7 Zusammenfassung

Nach derzeitigem Stand der Technik wird das HT-Metall Gallium zu 95 % während des Bayer-Verfahrens aus Bauxit gewonnen, Zinkblenden mit gewinnungswürdigen Konzentrationen des Begleitelements bleiben hingegen gegenwärtig als Rohstoffquelle beinahe gänzlich ungenutzt. Im Hinblick auf eine immer weiter fortschreitende Rohstoffverknappung auf Grund stetig steigender Nachfrage an HT-Metallen, sollten geförderte Ressourcen möglichst einer ganzheitlichen Aufbereitung und damit einer nachhaltigen Wertschöpfung zugeführt werden. Im Gegensatz zu Gallium wird Indium bereits in größerem Maßstab aus Zinkerzen gewonnen, die Verfahren sind jedoch sowohl technisch sehr komplex als auch kostenintensiv. Aus diesem Grund müssen neue Aufbereitungsansätze zur Gewinnung von Indium entwickelt werden, welche einfach in der Durchführung und ökonomisch wie ökologisch vertretbar sind.

Um diese beiden Anliegen (Galliumgewinnung aus Zinkblende und weniger aufwendige Gewinnung von Indium aus Zinkerzen) zu realisieren, wurde das in der vorliegenden Arbeit beschriebene Aufbereitungsverfahren an zwei Blei-Zink-Erzen (Ernst-August-Stollen Querschlag 500 West und Querschlag 700 West) aus Lautenthal am Harz entwickelt. Wie mineralogische und chemische Analysen ergaben, weisen diese beiden Proben trotz ihrer geografischen Nähe zueinander wesentliche Unterschiede auf. So konnte festgestellt werden, dass die beiden Hauptmineralphasen Zinkblende und Bleiglanz des Erzes aus 500 West eher grobkörnig verwachsen vorliegen und die Zinkblende Anreicherungen von Gallium enthält. Das Blei-Zink-Erz aus 700 West hingegen beinhaltet zwar auch relativ grob verwachsene Zinkblende, der Bleiglanz liegt an dieser Stelle jedoch feinverwachsen vor. Des Weiteren weist die Zinkblende nicht nur Gallium als Substituenten auf, sondern zusätzlich noch Indium.

Das vorliegende Aufbereitungsverfahren wurde basierend auf dem seit Jahrzehnten bewährten Prozess der Flotation entwickelt, so dass sowohl der Bleiglanz als auch die Zinkblende nach vorheriger Zerkleinerung jeweils in ein Konzentrat überführt werden konnten. Die beiden Sondermetalle Gallium und Indium reichern sich gemäß den Erwartungen im Zinkblendeflotat an. In diesem ersten Schritt konnten für das Erz aus Querschlag 500 West rund 88 % des Bleis, 96 % des Zinks und 94 % des Galliums gewonnen werden. Für jenes aus Querschlag 700 West wurden Ausbringen von 92 % für Blei und 96 % für Zink erzielt sowie 95 % des Indiums und 75 % des Galliums in die jeweiligen Konzentrate überführt. Für eine verbesserte hydrometallurgische Verarbeitung wird eine thermische Behandlung

des Zinkkonzentrates vor der Laugung eingesetzt, so dass weitere 97 % des Zinks und 85 % des Galliums bei schwefelsaurer Laugung des Blei-Zink-Erzes 500 West in Lösung gebracht werden konnten (700 West: 96 % Zink, 91 % Gallium, 94 % Indium).

Ob eine ionenselektive Trennung des Wirtmetalls Zink und den jeweiligen HT-Metallen Gallium und Indium möglich ist, wurde anschließend mit Hilfe von Ionenaustauscherharzen überprüft. Diese Untersuchungen wurden mit einer generischen Lösung durchgeführt, welche die gleiche Elementzusammensetzung aufweist wie die Originallösung aus der Laugung. Unter diesen Voraussetzungen konnte gezeigt werden, dass zwei Ionenaustauscher (Puromet<sup>TM</sup> MTS 9570 und Resinex<sup>TM</sup> CH-23) zwei unterschiedliche Ergebnisse generieren. Auf der einen Seite wird eine gute Selektivität bei gleichzeitig niedrigen Ausbringen (< 50 %) erzielt, auf der anderen Seite können sehr hohe Ausbringen (> 93 %), verbunden mit einer geringeren Selektivität nachgewiesen werden. Für beide Fälle wäre eine praktische Umsetzung möglich, so dass keine der beiden Varianten bevorzugt zu behandeln ist. Bei einer kontinuierlichen Beschickung der Ionenaustauscher mit frische Lösung können nach einer vollständigen Beladung und Regenerierung des Harzes theoretischen Berechnungen zufolge die Mindestanforderungen der Industriepartner für eine Weiterverarbeitung der Regeneratlösung erfüllt werden. Sowohl die Vorgabe der salzsauren Lösung als auch der Mindestgehalt an HT-Metallen werden eingehalten.

Die Übertragung auf die reale Laugungslösung konnte in einem ersten Versuch nicht erfolgreich durchgeführt werden, und um eine Verbesserung der Ergebnisse zu erzielen, müssen weitere Untersuchungen angestellt werden.

Neben dem althergebrachten Aufbereitungsprozess der Flotation wurde exemplarisch für das Erz aus dem Querschlag 500 West eine alternative Anreicherungsroute mittels Dichtentrennung überprüft. Diese Alternativroute weist einige Vorteile gegenüber der klassischen Aufbereitung auf: Auf Grund des mechanischen Verfahrensansatzes werden zum einen keine Chemikalien für die Gewinnung der Rohstoffe benötigt und zum anderen entsteht durch die Alternativroute weniger Feinstkorn, welches einer Entsorgung zugeführt werden müsste. So ist die mechanische Route nicht nur umweltfreundlicher, sondern durch die fehlende Feinstmahlung zusätzlich noch kostengünstiger. Bei der Durchführung wurde das Material nach der Mittelzerkleinerung klassiert und in vier Kornbändern auf einen Nassherd aufgegeben. Dabei stellen sich Gesamtausbringen von 95 % Zink, 93 % Gallium und 95 % Blei bei einem Massenausbringen von 60 % ein. Die Schwergutfractionen wurden zunächst einer Feinzerkleinerung und anschließend analog zum Zinkflotat einer Röstung sowie einer schwefelsauren Laugung zugeführt. Es konnte gezeigt werden, dass



auch für dieses Konzentrat 94 % des Zinks und 82 % des Galliums in Lösung gehen. Die in dem entwickelten Aufbereitungsverfahren über die gesamte Prozesskette erzielten HT-Metallausbringen liegen für den Querschlag 500 West bei 76 % Gallium. Jene für das Erz aus Querschlag 700 West bei 59 % Gallium sowie 80 % Indium.

## 8 Ausblick

Die vorliegende Arbeit hat gezeigt, dass eine Gewinnung von Gallium und Indium aus sulfidischen Zinkerzen über eine erste Anreicherung, Laugung und anschließende Aufbereitung über Ionenaustauscher prinzipiell realisierbar ist. Um jedoch die enthaltenen Wertstoffpotentiale besser auszuschöpfen, sollten Untersuchungen für folgende Bereiche des Verfahrens fokussiert werden:

Um im ersten Anreicherungsschritt des Blei-Zink-Erzes 700 West die Galliumausbringen zu erhöhen, sollte geprüft werden, ob sich das Sondermetall in diesem Teil des Ernst-August-Stollens tatsächlich nur in der Zinkblende anreichert oder ob es nicht durch seinen sowohl chalko- als auch lithophilen Charakter in gewissen Anteilen auch in der Gangart vorliegt, welche während der Flotation zurückbleibt. Diese Untersuchungen sollten vorzugsweise mikroskopisch mit Hilfe einer Mikrosonde durchgeführt werden.

Für die alternative Anreicherungsverfahren zur Flotation über den Nassherd sollte zum einen geprüft werden, ob sich die hohen Ausbringen an den Hauptmineralphasen Zinkblende und Bleiglanz sowie für die HT-Metalle auch für das feiner verwachsen vorliegende Erz des Querschlags 700 West übertragen lässt. Des Weiteren könnte sich ein Zerkleinerungskreislauf für das Material  $> 1$  mm lohnen, so dass nur die Kornbänder zwischen 0,1 mm und 1 mm auf dem Nassherd getrennt werden. Wie die Ergebnisse gezeigt haben, liegen hier die Minerale besser aufgeschlossen vor, so dass reinere Konzentrate für die nachgeschalteten Prozessstufen generiert werden könnten.

Um die Feinstfraktion aus der Klassierung der alternativen Route ebenfalls über mechanische Aufbereitungsprozesse zu behandeln und eine umweltfreundliche Alternative zur Flotation zu gewährleisten, sind ausführlichere Untersuchungen mit dem Falcon-Concentrator durchzuführen. Erste Tastversuche haben gezeigt, dass dieser Ansatz erfolgversprechend sein könnte.

Im letzten Prozessschritt, der ionenselektiven Trennung der Sondermetalle Gallium und Indium vom Wirtmetall Zink, sollten ebenfalls noch Untersuchungen durchgeführt werden. Es sollte geprüft werden, ob und in welcher Art und Weise sich das Adsorptionsverhalten und somit eventuell auch die Selektivität bei der Umsetzung von Säulenversuchen anstelle von Resin-in-Solution-Versuchen unterscheidet und ob die Berechnungen der Beladung und Regenerierung verifiziert werden können. Des Weiteren sind die Untersuchungen zur Übertragung auf die reale Lösung auszuweiten, so dass die Ausbringen von Gallium und Indium deutlich erhöht werden. In der vorliegenden Arbeit wurden sechs von den Her-

stellern empfohlene Ionenaustauscherharze geprüft. Es könnten jedoch weitere Ionenaustauscher unterschiedlicher Hersteller auf ihre Einsatzfähigkeit für die vorliegende Aufgabe getestet werden. Alternativ wäre auch eine pH-Wert-abhängige Fällung von Gallium und Indium aus den Laugelösungen, die ein Maximum dieser HT-Metalle ohne zuviel Begleitmetalle ausfällt, ggfs. mit erneuter Auflösung und dann Zuführung zu einer ionenselektiven Trennung zu prüfen.

Unter der Voraussetzung, dass die vorangegangenen Untersuchungen der Trennung mittels Ionenaustauschern erfolgreich abgeschlossen werden könnten, ist eine theoretische Umsetzbarkeit zu prüfen. Diese beinhaltet die Herstellung einer größeren Probenmenge, so dass diese dem Industriepartner für Untersuchungen zur Verfügung gestellt werden. Auf dieser Grundlage könnten Aussagen über die einzuhaltenden Qualitätsanforderungen und erzielbare Preise getätigt werden. Des Weiteren könnte bei erfolgreichem Abschluss ein wichtiger Beitrag zu einer umfänglichen Ressourcennutzung beigetragen werden; die Zinkblende wird derzeit in nur sehr geringem Umfang als Primärrohstofflieferant für Gallium wahrgenommen, so dass die Potentiale ungenutzt bleiben. Für die Indiumgewinnung könnte die entwickelte Aufbereitung über die ionenselektive Trennung eine Alternative zu den derzeit bestehenden Verfahren darstellen; dies ist allerdings erst nach einer eingehenden Wirtschaftlichkeitsbetrachtung zu bestätigen oder zu widerlegen. Darüber hinaus könnte das Verfahren den Wirtschaftsstandort Deutschland stärken; zum einen könnte beispielsweise mit der Zinkhütte Nordenham auf einen national ansässigen Partner zurückgegriffen werden, der bedeutende Mengen an Zinkkonzentraten importiert, verarbeitet und somit die technischen Möglichkeiten bereitstellt und den Prozessschritt des Ionenaustauschers in den bestehenden Prozess integrieren könnte. Da jedoch nicht jede Zinkblende Indium und/oder Gallium enthält wäre eine Beprobung und Katalogisierung der importierten Konzentrate unumgänglich, um eine detaillierte Übersicht sowohl über die Herkunft als auch die eingeführten Mengen an HT-Metallen zu erhalten. Die Aufbereitung der Indium- und Gallium-führenden Konzentrate sollte jedoch separat durchgeführt werden, so dass eine Verdünnung der Konzentrationen sowie eine Überfrachtung der Ionenaustauscher vermieden werden. Da in Zukunft die Anwendungsgebiete und die Verwendung von HT-Metallen zunehmen werden, könnte das Know-How zur Aufbereitung und Gewinnung ebendieser Rohstoffe auf- und ausgebaut und die gesamte Prozesskette ab der Hydrometallurgie bis hin zum hochreinen Produkt innerhalb Deutschlands abgebildet werden. Auf diese Weise könnte sich die Bundesrepublik als rohstoffarmes Land ein Stück weit von den dominierenden rohstofffördernden Nationen abkoppeln.

## Literaturverzeichnis

- [1] M. C. Fuerstenau und K. N. Han, Principles of Mineral Processing, Littleton, Colorado: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration Inc., 2003.
- [2] S. K. Haldar, Mineral Exploration - Principles and Applications, Amsterdam: Elsevier Inc., 2013.
- [3] B. A. Wills und J. Finch, Wills' Mineral Processing Technology, 8. Hrsg., Amsterdam: Elsevier, 2015.
- [4] F. E. Goodwin, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Bd. Zinc and Zinc Alloys, New York: Wiley-VCH, 2012.
- [5] M. King, V. Ramachandran, R. D. Prengaman und J. B. DeVito, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Bd. Lead and Lead Alloys, New York: Wiley-VCH, 2014.
- [6] H. Schubert, Handbuch der Mechanischen Verfahrenstechnik, Weinheim: WILEY-VCH, 2003.
- [7] D. R. Nagaraj, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Bd. Minerals Recovery and Processing, New York: Wiley VCH, 2005.
- [8] A. Vignes, Extractive Metallurgy 2, Hoboken, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2012.
- [9] Xstrata Technology , „Albion Process - Simplicity in Leaching,“ 2013. [Online]. Available: <http://www.albionprocess.com/en/flowsheet-options/TechnicalDocuments/The%20Albion%20Process%20for%20Zinc%20Applications.pdf>. [Zugriff am 03 Juli 2017].
- [10] Glencore, „CEZinc - Nos Opérations,“ 2018. [Online]. Available: <http://www.cezinc.com/fr/a-propos/Pages/Nos-operations.aspx>. [Zugriff am 6 März 2018].
- [11] Aluminium Oxid Stade GmbH, „Anlagenbeschreibung,“ [Online]. Available: <http://www.aos-stade.de/pages/produktion/main-anlagenbeschreibung.html>. [Zugriff am 7 März 2018].
- [12] J. F. Greber, „Gallium and Gallium Compounds,“ in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* , Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000, pp. 335 - 340.

- [13] L. K. Hudson, C. Misra, A. J. Perrotta, K. Wefers und F. Williams, „Aluminium Oxide,“ in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012, pp. 607 - 646.
- [14] F. Gray, D. A. Kramer und J. D. Bliss, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Bd. Gallium and Gallium Compounds, John Wiley & Sons, 2013.
- [15] R. Kieffer, G. Jangg und P. Ettmayer, *Sondermetalle*, Wien: Springer-Verlag, 1971.
- [16] Z. Zhao, Y. Yang, Y. Xiao und Y. Fan, „Recovery of gallium from Bayer liquor: A review,“ *Hydrometallurgy*, pp. 115-124, 13 Juni 2012.
- [17] U. Kammer, Interviewee, *Informationen zur Verarbeitung von HT-Metallen*. [Interview]. 9 Mai 2018.
- [18] W. L. Pohl, *Economic Geology Principle and Practice*, Hoboken: Wiley-Blackwell, 2011.
- [19] T. Butcher und T. Brown, „Gallium,“ in *Critical metals handbook*, G. Gunn, Hrsg., Chichester, John Wiley & Sons, 2014, pp. 150-176.
- [20] A. E. Torma und H. Jiang, „Extraction Processes for Gallium and Germanium,“ *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, pp. 235 - 258, 1991.
- [21] F. Lu, T. Xiao, J. Lin, Z. Ning und e. al., „Resources and extraction of gallium: A review,“ *Hydrometallurgy*, pp. 105 - 115, 2017.
- [22] H. Sicius, *Erdmetalle: Elemente der dritten Hauptgruppe*, Wiesbaden: Springer Spektrum, 2016.
- [23] M. J. Chagnon, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Bd. Indium and Indium Compounds, New York: Wiley-VCH, 2010.
- [24] U. Schwarz-Schampera, „Indium,“ in *Critical Metals Handbook*, G. Gunn, Hrsg., Chichester, John Wiley & Sons, 2014, pp. 204-229.
- [25] J. Grotzinger und T. Jordan, *Press/Siever Allgemeine Geologie*, Berlin Heidelberg: Springer Spektrum, 2017.
- [26] H. Murawski und W. Meyer, *Geologisches Wörterbuch*, Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag, 2010.
- [27] F. Neukirchen und G. Ries, *Die Welt der Rohstoffe - Lagerstätten, Förderung und wirtschaftliche Aspekte*, Berlin Heidelberg: Springer Verlag, 2014.
- [28] M. Okrusch und S. Matthes, *Mineralogie*, Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 2014.

- [29] K. Stedingk, M. Hädicke, K. Weinreich, A. von Kortzfleisch, U. Steinkamm, H. Spier, M. Döring, H. Söchtig, V. Wrede, E. Jago, W. Borges und D. Stoppel, Lautenthal - Bergstadt im Oberharz - Bergau- und Hüttengeschichte, Lautenthal: Bergwerks- und Geschichtsverein Bergstadt Lautenthal von 1976 e.V., 2002.
- [30] K. Stedingk, W. Ließmann und R. Bode, Harz: Bergbaugeschichte - Mineralienschatze - Fundorte, Lauenstein: Bode Verlag, 2016.
- [31] H. Sperling und D. Stoppel, 3. Geologisches Jahrbuch - Beschreibung der Oberharzer Erzgänge, Lieferung 3 - Monographien der deutschen Blei-Zink-Erzlagerstätten, Bde. %1 von %2Reihe D, Heft 34, B. f. G. u. R. u. d. G. L. d. B. Fachsektion Lagerstättenforschung in der GDMB, Hrsg., Hannover, 1979.
- [32] E. V. Verhoef, G. P. J. Dijkema und M. A. Reuter, „Process Knowledge, System Dynamics, and Metal Ecology,“ *Journal of Industrial Ecology*, Bd. 8, Nr. 1-2, pp. 23-43, 2004.
- [33] G. Markl, Minerale und Gesteine, Berlin, Heidelberg: Springer Spektrum, 2015.
- [34] W. Ternes, Biochemie der Elemente, Berlin; Heidelberg: Springer Verlag, 2013.
- [35] F. Marscheider-Weidemann, S. Langkau, T. Hummen, L. Erdamnn, L. Tercero Espinoza, G. Angerer, M. Marwede und S. Benecke, „Rohstoffe für Zukunftstechnologien 2016 - DERA Rohstoffinformationen 28,“ 2016. [Online]. Available: [http://www.isi.fraunhofer.de/isi-wAssets/docs/n/de/publikationen/Studie\\_Zukunftstechnologien-2016.pdf](http://www.isi.fraunhofer.de/isi-wAssets/docs/n/de/publikationen/Studie_Zukunftstechnologien-2016.pdf). [Zugriff am 08. September 2016].
- [36] L. Weber, „Kritische mineralische Rohstoffe für die EU,“ in *Ressourceneffizientes Wirtschaften*, Wiesbaden, Springer Gabler, 2014, pp. 24-27.
- [37] J. Gutzmer und A. Klossek, „Die Versorgung mit wirtschaftskritischen Rohstoffen,“ in *Strategische Rohstoffe - Risikoversorgung*, Berlin, Springer Spektrum, 2014, pp. 61-73.
- [38] C. Reichl, M. Schatz und G. Zsak, „World Mining Data - Volume 33 Minerals Production,“ 2 Mai 2018. [Online]. Available: <http://www.world-mining-data.info/wmd/downloads/PDF/WMD2018.pdf>. [Zugriff am 19 Juli 2018].
- [39] A. F. Hollemann und N. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Berlin: Walter de Gruyter, 2007.
- [40] B. Adler, Strategische Metalle - Eigenschaften, Anwendungen und Recycling, Berlin Heidelberg: Springer Spektrum, 2017.

- [41] M. Stieß, Mechanische Verfahrenstechnik 2, Berlin Heidelberg: Springer Verlag, 1997.
- [42] M. Zogg, Einführung in die Mechanische Verfahrenstechnik, Stuttgart: B.G. Teubner, 1993.
- [43] B. Wills, Wills` Mineral Processing Technology, Amsterdam: Elsevier, 2006.
- [44] H. Martens und D. Goldmann, Recyclingtechnik, Wiesbaden: Springer Vieweg, 2016.
- [45] A. Gupta und D. Yan, Mineral Processing Design and Operation, Amsterdam: Elsevier, 2006.
- [46] E. Worrell und M. A. Reuter, Handbook of Recycling, Amsterdam: Elsevier, 2014.
- [47] H. Schubert, Aufbereitung fester Stoffe, Bd. II: Sortierprozesse, Stuttgart: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1996.
- [48] K. Wiese, J. Schmitz und G. Wollmann, „Das Mineral-Anreicherungsverfahren Flotation - Ein Überblick,“ Juli 1978. [Online]. Available: [http://primo.bibliothek.kit.edu/primo\\_library/libweb/action/dlDisplay.do?vid=KIT&docId=KITSRCE0270012206&tab=kit\\_evastar&srt=date](http://primo.bibliothek.kit.edu/primo_library/libweb/action/dlDisplay.do?vid=KIT&docId=KITSRCE0270012206&tab=kit_evastar&srt=date). [Zugriff am 16. Juni 2016].
- [49] S. M. Bulatovic, Handbook of Flotation Reagents - Chemistry, Theory and Practice Flotation of Sulfide Ores, Amsterdam: Elsevier, 2007.
- [50] M. Stieß, Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie 1, Berlin Heidelberg: Springer Verlag, 2009.
- [51] Krüss GmbH - Advancing your Surface Science, „Kontaktwinkel,“ 2016. [Online]. Available: <https://www.kruss.de/de/service/schulung-theorie/glossar/kontaktwinkel/>. [Zugriff am 29. September 2016].
- [52] Z. Corporation, „Zeta Potential: A Complete Course in 5 Minutes,“ 2016. [Online]. Available: [http://zetarod.com/zeta\\_library/zeta-potential/](http://zetarod.com/zeta_library/zeta-potential/). [Zugriff am 20 Juli 2017].
- [53] B. Yarar, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Bd. Flotation, New York: Wiley VCH, 2000.
- [54] Environmental Law Alliance Worldwide, ELAW, Guidebook for Evaluation Mining Projects EIAs, Eugene, Oregon: ELAW, 2010.

- [55] R. Jain, Z. Cui und J. K. Domen, Environmental impact of mining and mineral processing: management, monitoring and auditing strategies, Amsterdam: Elsevier Science, 2016.
- [56] F. Porter, Zinc Handbook - properties, processing, and use in design, New York: Marcel Dekker, Inc., 1991.
- [57] P. F. Duby, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Bd. Extractive Metallurgy, New York: Wiley-VCH, 2005.
- [58] M. Shamsuddin, Physical Chemistry of Metallurgical Processes, Hoboken, New York: John Wiley & Sons, Inc., 2016.
- [59] Outotec, „Outotec roasting solutions,“ 2016. [Online]. Available: [https://www.outotec.com/globalassets/products/roasting/ote\\_outotec\\_roasting\\_solutions\\_eng\\_web.pdf](https://www.outotec.com/globalassets/products/roasting/ote_outotec_roasting_solutions_eng_web.pdf). [Zugriff am 3 Mai 2018].
- [60] F. Pawlek, Metallhüttenkunde, Berlin: Walter de Gruyter, 1983.
- [61] C. K. Gupta und T. Mukherjee, Hydrometallurgy in Extraction Process Volume I, Boston: CRC Press, 1990.
- [62] F. Habashi, A Textbook of Hydrometallurgy, Quebec: Metallurgy Extractive Quebec, 1993.
- [63] H. Brauer, Handbuch des Umweltschutzes - Produktions- und produktintegrierter Umweltschutz, Bd. II, Berlin: Springer Verlag, 1996.
- [64] Chengdu Puring Technology Co., Ltd, „How ion exchange resins work,“ 2012. [Online]. Available: <http://www.ccdpy.com/ENLCAHIXRW.html>. [Zugriff am 21 November 2018].
- [65] Inamuddin und M. Luqman, Ion Exchange Technology I, Heidelberg: Springer Verlag, 2012.
- [66] K. Dorfner, Ionenaustauscher - Eigenschaften und Anwedungen, Berlin: Walter de Gruyter & Co., 1963.
- [67] S. Velizarov und J. G. Crespo, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Bd. Ion Exchange, New York: Wiley-VCH, 2010.
- [68] S. Neumann, *Reinhaltung von Abwasser mittels Lewatit-Ionenaustauschern und Adsorberharzen*, Leverkusen: LANXESS AG, 2009.
- [69] K. Dorfner, Ion Exchangers, Berlin: Walter de Gruyter, 1991.



- [70] W. Thomas, CYTEC Mining Chemicals Handbook, CYTEC, 2010.
- [71] Clariant International AG, Clariant Mining Sulfide Ores, The Woodlands, 2012.
- [72] Lanxess Deutschland GmbH, „Produktinformation Lewatit(R) Monoplus TP 207,“ 24 September 2012. [Online]. Available: <http://lpt.lanxess.de/de/produkte-lpt/produkte/lewatit-monoplus-tp-207/>. [Zugriff am 11 Oktober 2018].
- [73] Purolite, „Product Information - Purolite Product Guide,“ 2015. [Online]. Available: [https://www.purolite.com/dam/jcr:9ca7b877-7fb2-4361-9b62-b5d7ddb2282b/Purolite%20Product%20Guide\\_03%2001%202015\\_AC.pdf](https://www.purolite.com/dam/jcr:9ca7b877-7fb2-4361-9b62-b5d7ddb2282b/Purolite%20Product%20Guide_03%2001%202015_AC.pdf). [Zugriff am 13 November 2018].
- [74] Lenntech bv, „Product Information Amberlite IRC748,“ [Online]. Available: <https://www.lenntech.com/Data-sheets/Amberlite-IRC748-L.pdf>. [Zugriff am 13 November 2018].
- [75] Purolite, „Product Data Sheet Puromet MTS9850,“ 2018. [Online]. Available: <https://www.purolite.com/product-pdf/MTS9850.pdf>. [Zugriff am 16 November 2018].
- [76] Jacobi carbons, *Produktinformation Resinex CH-28*, J. Carbons, Hrsg., 2018.
- [77] Jacobi Carbons, *Technical Information Resinex CH-23*, Kalmar, 2015.
- [78] Jacobi Carbons, „Product information Resinex CH-23,“ 2010. [Online]. Available: <https://www.lenntech.com/Data-sheets/Resinex-RX-CH23-L.pdf>. [Zugriff am 7 Januar 2019].
- [79] „Mahlkörperformel nach Bond,“ Doering GmbH, 2016. [Online]. Available: [http://www.doering-sinn.de/fileadmin/masterTemplate/Resources/Public/JavaScript/rechner/Mahlkoerperformel\\_nach\\_Bond\\_de.pdf](http://www.doering-sinn.de/fileadmin/masterTemplate/Resources/Public/JavaScript/rechner/Mahlkoerperformel_nach_Bond_de.pdf). [Zugriff am 25 Juli 2017].
- [80] L. Hartinger, Taschenbuch der Abwasserbehandlung, Bd. 1, München: Carl Hanser Verlag, 1976.
- [81] R. S.A., „Recyclex PPM Pure Metals,“ [Online]. Available: <https://recylex.eu/de/ppm-pure-metals/>. [Zugriff am 15 Juli 2019].
- [82] U. Kammer, Interviewee, *Qualitätsanforderungen an Regeneratlösungen*. [Interview]. 17 Mai 2019.
- [83] A. Landmann, Abenteuer Mineralogie, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2014.

- [84] Umicore, „Elements - Gallium,“ [Online]. Available: <http://www.umicore.com/en/about/elements/gallium/>. [Zugriff am 5 April 2018].
- [85] Umicore, „Elements - Indium,“ [Online]. Available: <http://www.umicore.com/en/about/elements/indium/>. [Zugriff am 5 April 2018].



# Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 1:</b> Klassische Verschaltung einer mehrstufigen Flotation.....	<b>5</b>
<b>Abbildung 2:</b> Paragenetisches Schema der Oberharzer Gangmineralisation.....	<b>10</b>
<b>Abbildung 3:</b> Vererzte Gangpartien auf dem Ernst-August-Stollen (links), erkennbare brekzienartige Struktur (s. Pfeil) im Querschlag 700 West (rechts).....	<b>11</b>
<b>Abbildung 4:</b> Übersicht über die Vergesellschaftung unterschiedlicher Metalle in natürlichen Ressourcen .....	<b>12</b>
<b>Abbildung 5:</b> Zinkblende .....	<b>13</b>
<b>Abbildung 6:</b> Bleiglanz .....	<b>13</b>
<b>Abbildung 7:</b> Kupferkies.....	<b>13</b>
<b>Abbildung 8:</b> Gallium .....	<b>14</b>
<b>Abbildung 9:</b> Indium .....	<b>14</b>
<b>Abbildung 10:</b> Einsatz von Zerkleinerungsaggregaten in Abhängigkeit der Aufgabekorngröße .....	<b>16</b>
<b>Abbildung 11:</b> Schematische Darstellung eines Pendelschwingenbackenbrechers .....	<b>17</b>
<b>Abbildung 12:</b> Schematische Darstellung einer Walzenmühle.....	<b>17</b>
<b>Abbildung 13:</b> Darstellung der 4 Bewegungszustände in Mahlkörpermühlen, (a) Kaskadenbewegung, (b) Kataraktbewegung, (c) Zentrifugieren, (d) Schwingen ....	<b>19</b>
<b>Abbildung 14:</b> Schematische Darstellung eines Nassherds .....	<b>23</b>
<b>Abbildung 15:</b> Schematische Darstellung einer Flotationszelle mit Darstellung des Anlagerungsprozesses.....	<b>25</b>
<b>Abbildung 16:</b> Übersicht über die unterschiedlichen Sammlertypen .....	<b>26</b>
<b>Abbildung 17:</b> Schematische Darstellung der Sammleranlagerung an die Mineralober- fläche.....	<b>26</b>
<b>Abbildung 18:</b> Schematische Darstellung des Dreiphasensystems mit dem ausgebildeten Randwinkel $\theta$ .....	<b>31</b>
<b>Abbildung 19:</b> Schematische Darstellung der Doppelschicht und des Zeta-Potentials .....	<b>32</b>
<b>Abbildung 20:</b> Prozentualer Anteil der Betriebskosten (ohne Personalkosten) pro flotativ aufbereiteter Tonne Erz .....	<b>33</b>
<b>Abbildung 21:</b> Schematische Darstellung eines Ionenaustauscherharzes.....	<b>41</b>
<b>Abbildung 22:</b> Schematische Darstellung der Beladung eines Festbett-Ionenaustauschers .....	<b>47</b>
<b>Abbildung 23:</b> Seigerriss der Lautenthaler Lagerstätte.....	<b>48</b>
<b>Abbildung 24:</b> Selektivität des Resinex <sup>TM</sup> CH-23 in Abhängigkeit des pH-Wertes.....	<b>56</b>

<b>Abbildung 25:</b> Schnitt eines Handstücks des Pb-Zn-Erzes, Ernst-August-Stollen, Querschlag 500 West (schwarze Markierung: Bleiglanz, großflächige bräunliche Färbung: Zinkblende).....	<b>58</b>
<b>Abbildung 26:</b> Schnitt eines Handstücks des Pb-Zn-Erzes, Ernst-August-Stollen, Querschlag 700 West (schwarze Markierung: Bleiglanz; rote Markierung: Kupfer- kies, bräunliche Färbung: Zinkblende) .....	<b>58</b>
<b>Abbildung 27:</b> RDA-Aufnahme mit Reflexliste des Blei-Zink-Erzes, Ernst-August- Stollen, Querschlag 500 West .....	<b>59</b>
<b>Abbildung 28:</b> RDA-Aufnahme mit Reflexliste des Blei-Zink-Erzes, Ernst-August- Stollen, Querschlag 700 West .....	<b>60</b>
<b>Abbildung 29:</b> Handstück des Blei-Zink-Erzes aus Lautenthal, Querschlag Ernst-August- Stollen 500 W (oben links); Erz nach dem großen Laborbackenbrecher (oben rechts), Erz nach dem kleinen Laborbackenbrecher (unten links), Erz nach der Walzenmühle (unten rechts).....	<b>62</b>
<b>Abbildung 30:</b> Korngrößenverteilungen (KGV) des Pb-Zn-Erzes 500 W nach kleinem Laborbackenbrecher (4 mm Spalt) und Walzenmühle (1 mm Spalt, Umfangs- geschwindigkeit: $1,28 \text{ m s}^{-1}$ ) .....	<b>63</b>
<b>Abbildung 31:</b> Korngrößenverteilungen des Blei-Zink-Erzes aus Lautenthal 500 W nach der trockenen Feinzerkleinerung in der Stabmühle (Mahlkörperfüllungsgrad: 30 %; Materialfüllungsgrad: 4,1 %, relative Drehzahl: 0,78 von $n_c$ ) .....	<b>65</b>
<b>Abbildung 32:</b> Ergebnisse der Aufschlussuntersuchungen mittels MLA für die Wert- minerale Zinkblende und Bleiglanz nach 10-minütiger Mahlung des Pb-Zn-Erzes, 500 W (* $\text{CuFeS}_2$ , $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$ ; $\text{CaCO}_3$ , $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ; $\text{Ca}(\text{Fe}^{2+},\text{Mg},\text{Mn})(\text{CO}_3)_2$ ) .....	<b>66</b>
<b>Abbildung 33:</b> Korngrößenverteilungen des Blei-Zink-Erzes aus Lautenthal 700 W nach der trockenen Feinzerkleinerung in der Stabmühle (Mahlkörperfüllungsgrad: 30 %; Materialfüllungsgrad: 4,1 %, relative Drehzahl: 0,78 von $n_c$ ) .....	<b>67</b>
<b>Abbildung 34:</b> Ausbringen und Konzentrationen des Sammler-Screenings mit Variation des pH-Werts für den Sammler Aero 3477 (Material: 500 W; $c_{\text{Sammler}}$ : 50 g/t; Schäumer: Aerofroth 65; $c_{\text{Schäumer}}$ : 50 g/t; $t_{\text{Kond.}}$ : 5 min, $v_{\text{Kond.}}$ : $6,02 \text{ m s}^{-1}$ ; $v_{\text{Flotation}}$ : $5,24 \text{ m s}^{-1}$ ; $V_B$ : $9 \text{ L min}^{-1}$ ; Wasser-Feststoff-Verhältnis: 5:1).....	<b>73</b>

- Abbildung 35:** Ausbringen und Konzentrationen des Sammler-Screenings mit Variation des pH-Werts für den Sammler Aerophine 3418 A (Material: 500 W;  $c_{\text{Sammler}}$ : 50 g/t; Schäumer: Aerofroth 65;  $c_{\text{Schäumer}}$ : 50 g/t;  $t_{\text{Kond}}$ : 5 min,  $v_{\text{Kond}}$ : 6,02 m s<sup>-1</sup>;  $v_{\text{Flotation}}$ : 5,24 m s<sup>-1</sup>;  $V_B$ : 9 L min<sup>-1</sup>; Wasser-Feststoff-Verhältnis: 5:1) ..... **73**
- Abbildung 36:** Ausbringen und Konzentrationen des Sammler-Screenings mit Variation des pH-Werts für den Sammler Hostaflot M91 (Material: 500 W;  $c_{\text{Sammler}}$ : 50 g/t; Schäumer: Hostaflot C7;  $c_{\text{Schäumer}}$ : 50 g/t;  $t_{\text{Kond}}$ : 5 min,  $v_{\text{Kond}}$ : 6,02 m s<sup>-1</sup>;  $v_{\text{Flotation}}$ : 5,24 m s<sup>-1</sup>;  $V_B$ : 9 L min<sup>-1</sup>; Wasser-Feststoff-Verhältnis: 5:1) ..... **74**
- Abbildung 37:** Ausbringen und Konzentrationen des Sammler-Screenings mit Variation des pH-Werts für den Sammler Hostaflot LIB (Material: 500 W;  $c_{\text{Sammler}}$ : 50 g/t; Schäumer: Hostaflot C7;  $c_{\text{Schäumer}}$ : 50 g/t;  $t_{\text{Kond}}$ : 5 min,  $v_{\text{Kond}}$ : 6,02 m s<sup>-1</sup>;  $v_{\text{Flotation}}$ : 5,24 m s<sup>-1</sup>;  $V_B$ : 9 L min<sup>-1</sup>; Wasser-Feststoff-Verhältnis: 5:1) ..... **74**
- Abbildung 38:** Ausbringen und Konzentrationen des Sammler-Screenings mit Variation des pH-Werts für den Sammler KBX (Material: 500 W;  $c_{\text{Sammler}}$ : 50 g/t; Schäumer: Hostaflot C7;  $c_{\text{Schäumer}}$ : 50 g/t;  $t_{\text{Kond}}$ : 5 min,  $v_{\text{Kond}}$ : 6,02 m s<sup>-1</sup>;  $v_{\text{Flotation}}$ : 5,24 m s<sup>-1</sup>;  $V_B$ : 9 L min<sup>-1</sup>; Wasser-Feststoff-Verhältnis: 5:1) ..... **75**
- Abbildung 39:** Ausbringen und Konzentrationen des Sammler-Screenings mit Variation des pH-Werts für den Sammler KIPX (Material: 500 W;  $c_{\text{Sammler}}$ : 50 g/t; Schäumer: Hostaflot C7;  $c_{\text{Schäumer}}$ : 50 g/t;  $t_{\text{Kond}}$ : 5 min,  $v_{\text{Kond}}$ : 6,02 m s<sup>-1</sup>;  $v_{\text{Flotation}}$ : 5,24 m s<sup>-1</sup>;  $V_B$ : 9 L min<sup>-1</sup>; Wasser-Feststoff-Verhältnis: 5:1) ..... **76**
- Abbildung 40:** Ausbringen und Konzentrationen der Variation der Sammlerkonzentration für den Sammler Aero 3477 (Material: 500 W; pH-Wert: 8,4;  $v_{\text{Kond}}$ : 6,02 m s<sup>-1</sup>;  $v_{\text{Flotation}}$ : 5,24 m s<sup>-1</sup>;  $V_B$ : 9 L min<sup>-1</sup>;  $t_{\text{Kond}}$ : 5 min; Wasser-Feststoff-Verhältnis: 5:1) .. **78**
- Abbildung 41:** Ausbringen und Konzentrationen der Variation der Sammlerkonzentration für den Sammler Aerophine 3418 A (Material: 500 W; pH-Wert: 8,4;  $v_{\text{Kond}}$ : 6,02 m s<sup>-1</sup>;  $v_{\text{Flotation}}$ : 5,24 m s<sup>-1</sup>;  $V_B$ : 9 L min<sup>-1</sup>;  $t_{\text{Kond}}$ : 5 min; Wasser-Feststoff-Verhältnis: 5:1) ..... **78**
- Abbildung 42:** Ausbringen und Konzentrationen der Variation der Sammlerkonzentration für den Sammler Hostaflot LIB (Material: 500 W; pH-Wert: 8,4;  $v_{\text{Kond}}$ : 6,02 m s<sup>-1</sup>;  $v_{\text{Flotation}}$ : 5,24 m s<sup>-1</sup>;  $V_B$ : 9 L min<sup>-1</sup>;  $t_{\text{Kond}}$ : 5 min; Wasser-Feststoff-Verhältnis: 5:1) .. **79**
- Abbildung 43:** Ausbringen und Konzentrationen der Variation der Sammlerkonzentration für den Sammler Hostaflot M91 (Material: 500 W; pH-Wert: 8,4;  $v_{\text{Kond}}$ : 6,02 m s<sup>-1</sup>;  $v_{\text{Flotation}}$ : 5,24 m s<sup>-1</sup>;  $V_B$ : 9 L min<sup>-1</sup>;  $t_{\text{Kond}}$ : 5 min; Wasser-Feststoff-Verhältnis: 5:1) . **79**

- Abbildung 44:** Ausbringen und Konzentrationen für den Einsatz eines Zinkdrückers mit Sammler Aero 3477 mit Schäumer Aerofroth 65 (Material: 500 W; pH-Wert: 8,4; Pb-Stufe:  $c_{\text{Sammler}}$ : 50 g/t;  $c_{\text{Schäumer}}$ : 50 g/t; Zn-Stufe:  $c_{\text{Sammler}}$ : 200 g/t;  $c_{\text{Schäumer}}$ : 50 g/t;  $t_{\text{Kond}}$ : 5 min,  $v_{\text{Kond}}$ :  $6,02 \text{ m s}^{-1}$ ;  $v_{\text{Flotation}}$ :  $5,24 \text{ m s}^{-1}$ ;  $V_B$ :  $9 \text{ L min}^{-1}$ ; Wasser-Feststoff-Verhältnis: 5:1)..... **81**
- Abbildung 45:** Ausbringen und Konzentrationen für den Einsatz eines Zinkdrückers mit Sammler Hostaflot M91 mit Schäumer Hostaflot C7 (Material: 500 W; pH-Wert: 8,4; Pb-Stufe:  $c_{\text{Sammler}}$ : 50 g/t;  $c_{\text{Schäumer}}$ : 50 g/t; Zn-Stufe:  $c_{\text{Sammler}}$ : 300 g/t;  $c_{\text{Schäumer}}$ : 100 g/t;  $t_{\text{Kond}}$ : 5 min,  $v_{\text{Kond}}$ :  $6,02 \text{ m s}^{-1}$ ;  $v_{\text{Flotation}}$ :  $5,24 \text{ m s}^{-1}$ ;  $V_B$ :  $9 \text{ L min}^{-1}$ ; Wasser-Feststoff-Verhältnis: 5:1) ..... **82**
- Abbildung 46:** Ausbringen und Konzentrationen der Variation der Sammlerkonditionierungszeit für Hostaflot M91 mit Schäumer Flotanol C7 (Material: 500 W; pH-Wert: 8,4; Pb-Stufe:  $c_{\text{Drücker}}$ : 500 g/t;  $c_{\text{Sammler}}$ : 50 g/t;  $c_{\text{Schäumer}}$ : 50 g/t; Zn-Stufe: :  $c_{\text{Beleber}}$ : 500 g/t;  $c_{\text{Sammler}}$ : 300 g/t;  $c_{\text{Schäumer}}$ : 100 g/t;  $t_{\text{Kond,Rest}}$ : 5 min;  $v_{\text{Kond}}$ :  $6,02 \text{ m s}^{-1}$ ;  $v_{\text{Flotation}}$ :  $5,24 \text{ m s}^{-1}$ ;  $V_B$ :  $9 \text{ L min}^{-1}$ ; Wasser-Feststoff-Verhältnis: 5:1) ..... **84**
- Abbildung 47:** Ausbringen und Konzentrationen der Zeitreihe mit Sammler Hostaflot M91 mit Schäumer Flotanol C7 (Material: 500W; pH-Wert: 8,4; Pb-Stufe:  $c_{\text{Drücker}}$ : 500 g/t;  $c_{\text{Sammler}}$ : 50 g/t;  $c_{\text{Schäumer}}$ : 50 g/t; Zn-Stufe:  $c_{\text{Beleber}}$ : 500 g/t;  $c_{\text{Sammler}}$ : 300 g/t;  $c_{\text{Schäumer}}$ : 100 g/t;  $t_{\text{Kond}}$ : 5 min,  $v_{\text{Kond}}$ :  $6,02 \text{ m s}^{-1}$ ;  $v_{\text{Flotation}}$ :  $5,24 \text{ m s}^{-1}$ ;  $V_B$ :  $9 \text{ L min}^{-1}$ ; Wasser-Feststoff-Verhältnis: 5:1) ..... **85**
- Abbildung 48:** Korngrößenverteilung der Fraktionen Pb-Flotat, Zn-Flotat und Unflotat der Flotation mit Sammler Hostaflot M91 und Schäumer Flotanol C7 sowie Zn-Drücker und -Beleber (Material: 500 W; pH-Wert: 8,4; Pb-Stufe:  $c_{\text{Drücker}}$ : 500 g/t;  $c_{\text{Sammler}}$ : 50 g/t;  $c_{\text{Schäumer}}$ : 50 g/t; Zn-Stufe:  $c_{\text{Beleber}}$ : 500 g/t;  $c_{\text{Sammler}}$ : 300 g/t;  $c_{\text{Schäumer}}$ : 100 g/t;  $t_{\text{Kond}}$ : 5 min,  $v_{\text{Kond}}$ :  $6,02 \text{ m s}^{-1}$ ;  $v_{\text{Flotation}}$ :  $5,24 \text{ m s}^{-1}$ ; Wasser-Feststoff-Verhältnis: 5:1) ..... **86**
- Abbildung 49:** Darstellung der Verwachsungsgrade des Pb-Flotates für den Sammler Hostaflot M91 und Schäumer Hostaflot Flotanol C7 mittels MLA (Material: 500W; pH-Wert: 8,4; Pb-Stufe:  $c_{\text{Drücker}}$ : 500 g/t;  $c_{\text{Sammler}}$ : 50 g/t;  $c_{\text{Schäumer}}$ : 50 g/t; Zn-Stufe: :  $c_{\text{Beleber}}$ : 500 g/t;  $c_{\text{Sammler}}$ : 300 g/t;  $c_{\text{Schäumer}}$ : 100 g/t;  $t_{\text{Kond,Rest}}$ : 5 min;  $v_{\text{Kond}}$ :  $6,02 \text{ m s}^{-1}$ ;  $v_{\text{Flotation}}$ :  $5,24 \text{ m s}^{-1}$ ; Wasser-Feststoff-Verhältnis: 5:1) (\*  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{KAl}_2(\text{Si}_3, \text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$ ;  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$ ;  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) ..... **87**

<b>Abbildung 50:</b> Darstellung der Verwachsungsgrade des Zn-Flotates für den Sammler Hostaflot M 91 und Schäumer Hostaflot Flotanol C7 mittels MLA (Material: 500 W; pH-Wert: 8,4; Pb-Stufe: $c_{\text{Drücker}}$ : 500 g/t; $c_{\text{Sammler}}$ : 50 g/t; $c_{\text{Schäumer}}$ : 50 g/t; Zn-Stufe: : $c_{\text{Beleber}}$ : 500 g/t; $c_{\text{Sammler}}$ : 300 g/t; $c_{\text{Schäumer}}$ : 100 g/t; $t_{\text{Kond,Rest}}$ : 5 min; $v_{\text{Kond.}}$ : 6,02 m s <sup>-1</sup> ; $v_{\text{Flotation}}$ : 5,24 m s <sup>-1</sup> ; Wasser-Feststoff-Verhältnis: 5:1) (* CuFeS <sub>2</sub> , KAl <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> ,Al)O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub> ; CaCO <sub>3</sub> , Ca(Fe <sup>2+</sup> ,Mg,Mn)(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ).....	<b>88</b>
<b>Abbildung 51:</b> Darstellung der Verwachsungsgrade des Unflotates für den Sammler Hostaflot M 91 und Schäumer Hostaflot Flotanol C7 mittels MLA (Material: 500 W; pH-Wert: 8,4; Pb-Stufe: $c_{\text{Drücker}}$ : 500 g/t; $c_{\text{Sammler}}$ : 50 g/t; $c_{\text{Schäumer}}$ : 50 g/t; Zn-Stufe: $c_{\text{Beleber}}$ : 500 g/t; $c_{\text{Sammler}}$ : 300 g/t; $c_{\text{Schäumer}}$ : 100 g/t; $t_{\text{Kond,Rest}}$ : 5 min; $v_{\text{Kond.}}$ : 6,02 m s <sup>-1</sup> ; $v_{\text{Flotation}}$ : 5,24 m s <sup>-1</sup> ; Wasser-Feststoff-Verhältnis: 5:1) (* CuFeS <sub>2</sub> , KAl <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> ,Al)O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub> ; CaCO <sub>3</sub> , Ca(Fe <sup>2+</sup> ,Mg,Mn)(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ).....	<b>89</b>
<b>Abbildung 52:</b> Beste Ergebnisse (Ausbringen und Konzentrationen) für die flotative Aufbereitung des Pb-Zn-Erzes Querschlag 700 West mit Sammler Hostaflot M91 und Schäumer Hostaflot C7 (pH-Wert: 8,5; Pb-Stufe: $c_{\text{Drücker}}$ : 500 g/t; $c_{\text{Sammler}}$ : 200 g/t; $c_{\text{Schäumer}}$ : 100 g/t; Zn-Stufe: $c_{\text{Beleber}}$ : 500 g/t; $c_{\text{Sammler}}$ : 200 g/t; $c_{\text{Schäumer}}$ : 100 g/t; $t_{\text{Kond}}$ : 10 min, $v_{\text{Kond.}}$ : 6,02 m s <sup>-1</sup> ; $v_{\text{Flotation}}$ : 5,24 m s <sup>-1</sup> ; $V_B$ : 9 L min <sup>-1</sup> ; Wasser-Feststoff-Verhältnis: 5:1) .....	<b>90</b>
<b>Abbildung 53:</b> Korngrößenverteilungen des ungemahlten Zinkflotates 500 W und des gemahlten Zinkflotates 500 W für die hydrometallurgische Verarbeitung .....	<b>93</b>
<b>Abbildung 54:</b> Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse des ungemahlten und des gemahlten Zinkflotates, 500 W .....	<b>94</b>
<b>Abbildung 55:</b> RDA-Aufnahme der zwei gerösteten Zinkkonzentrate, 500 W .....	<b>95</b>
<b>Abbildung 56:</b> Graphische Darstellung der Laugungsparameter für Feststoffkonzentrationen von 100 g/L und 200 g/L des Materials 500 W .....	<b>96</b>
<b>Abbildung 57:</b> Ausbringen und Konzentrationen der Haupt- und Zielelemente in der Lösung nach schwefelsaurer Laugung des gemahlten und gerösteten Zinksulfid-Flotates (Material: 500 W; $T_{\text{Laugung}}$ : 60 °C; $c_{\text{Feststoff}}$ : 100 g/L ) .....	<b>97</b>
<b>Abbildung 58:</b> Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse des ungemahlten und des gemahlten Zinkflotates, 700 W .....	<b>99</b>
<b>Abbildung 59:</b> Ausbringen und Konzentrationen der Haupt- und Zielelemente in der Lösung nach schwefelsaurer Laugung des ungemahlten und gerösteten Zinksulfid-Konzentrates (Material: 700 W; $T_{\text{Laugung}}$ : 60 °C; $c_{\text{Feststoff}}$ : 100 g/L; $c_{\text{Säure}}$ : 2 mol/L) .....	<b>100</b>
<b>Abbildung 60:</b> Ergebnisse der Fällungsreihe mit generischer Lösung 500 West .....	<b>102</b>



<b>Abbildung 61:</b> Ergebnisse der Fällungsreihe mit generischer Lösung 700 West .....	<b>103</b>
<b>Abbildung 62:</b> Galliumausbringen für das Austauscherharz Puromet MTS 9850 bei variierendem pH-Wert und variierender Ionenaustauscherkonzentration (Material: Generische Lösung 500 West; $t_{\text{Kond}}$ : 30 min; Temperatur: 20 °C).....	<b>104</b>
<b>Abbildung 63:</b> Galliumausbringen für das Austauscherharz Resinex™ CH-23 bei variierendem pH-Wert und variierender Ionenaustauscherkonzentration (Material: Generische Lösung 500 West; $t_{\text{Kond}}$ : 30 min; Temperatur: 20 °C).....	<b>105</b>
<b>Abbildung 64:</b> Galliumausbringen für das Austauscherharz Puromet™ MTS 9570 bei variierendem pH-Wert und Ionenaustauscherkonzentration (Material: Generische Lösung 500 West; $t_{\text{Kond}}$ : 30 min; Temperatur: 20 °C).....	<b>106</b>
<b>Abbildung 65:</b> Gallium- und Zinkausbringen für das Austauscherharz Resinex™ CH-23 bei variierender Ionenaustauscherkonzentration (Material: Generische Lösung 500 West; pH-Wert: 2 & 3; $t_{\text{Kond}}$ : 30 min; Temperatur: 20 °C) .....	<b>107</b>
<b>Abbildung 66:</b> Gallium- und Zinkausbringen für das Austauscherharz Puromet™ MTS 9570 bei variierender Ionenaustauscherkonzentration (Material: Generische Lösung 500 West; pH-Wert: 2 & 3; $t_{\text{Kond}}$ : 30 min; Temperatur: 20 °C) .....	<b>108</b>
<b>Abbildung 67:</b> Darstellung des Selektivitätskoeffizienten von Gallium und Zink für die Ionenaustauscherharze Puromet™ MTS 9570 und Resinex™ CH-23 bei variierender Ionenaustauscherkonzentration (Material: Generische Lösung 500 West; pH-Wert: 2 (Puromet) bzw. 3 (Resinex); $t_{\text{Kond}}$ : 30 min; Temperatur: 20 °C) .....	<b>109</b>
<b>Abbildung 68:</b> Gallium-, Indium- und Zinkausbringen der Ionenaustauscherharze Puromet™ MTS 9570 und Resinex™ CH-23 bei variierendem pH-Wert (Material: Generische Lösung 700 West; Ionenaustauscherkonzentration 40 g/L; $t_{\text{Kond}}$ : 30 min; Temperatur: 20 °C) .....	<b>111</b>
<b>Abbildung 69:</b> Darstellung der Selektivitätskoeffizienten von Gallium, Indium und Zink sowie die Sondermetall- und Zinkausbringen für den Ionenaustauscher Puromet™ MTS 9570 bei variierender Ionenaustauscherkonzentration (Material: Generische Lösung 700 West; pH-Wert: 2; $t_{\text{Kond}}$ : 30 min; Temperatur: 20 °C) .....	<b>112</b>
<b>Abbildung 70:</b> Darstellung der Selektivitätskoeffizienten von Gallium, Indium und Zink sowie die Sondermetall- und Zinkausbringen für den Ionenaustauscher Resinex™ CH-23 bei variierender Ionenaustauscherkonzentration (Material: Generische Lösung 700 West; pH-Wert: 3; $t_{\text{Kond}}$ : 30 min; Temperatur: 20 °C) .....	<b>113</b>

<b>Abbildung 71:</b> Ausbringen der Ergebnisübertragung der Ionenaustauscherharze Puromet <sup>TM</sup> MTS 9570 und Resinex <sup>TM</sup> CH-23 auf die Laugungslösungen 500 West und 700 West (Material: Originale Laugungslösungen; Ionenaustauscherkonzentration: 200 g/L; pH-Wert: < 1; t <sub>kond.</sub> : 30 min; Temperatur: 20 °C ).....	<b>117</b>
<b>Abbildung 72:</b> ZnS- und PbS-Auflösungsgrade für das Pb-Zn-Erz, Querschlag 500 W, bestimmt mittels MLA für die Fraktion 100 µm - 500 µm (* CuFeS <sub>2</sub> , KAl <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> ,Al)O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub> ; CaCO <sub>3</sub> , Ca(Fe <sup>2+</sup> ,Mg,Mn)(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ).....	<b>121</b>
<b>Abbildung 73:</b> ZnS- und PbS-Auflösungsgrade für das Pb-Zn-Erz, Querschlag 500 W, bestimmt mittels MLA für die Fraktion 500 µm - 1000 µm (* CuFeS <sub>2</sub> , KAl <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> ,Al)O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub> ; CaCO <sub>3</sub> , Ca(Fe <sup>2+</sup> ,Mg,Mn)(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ).....	<b>122</b>
<b>Abbildung 74:</b> ZnS- und PbS-Verwachsungsgrade im Pb-Konzentrat der Dichtentrennung, bestimmt mittels MLA für die Fraktion 500 µm - 100 µm, 500 W (* CuFeS <sub>2</sub> , KAl <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> ,Al)O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub> ; CaCO <sub>3</sub> , Ca(Fe <sup>2+</sup> ,Mg,Mn)(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ).....	<b>127</b>
<b>Abbildung 75:</b> ZnS- und PbS-Verwachsungsgrade der Zn-Schwergrüter der Dichtentrennung, bestimmt mittels MLA für die Fraktion 500 µm - 100 µm, 500 W (* CuFeS <sub>2</sub> , KAl <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> ,Al)O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub> ; CaCO <sub>3</sub> , Ca(Fe <sup>2+</sup> ,Mg,Mn)(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )..	<b>128</b>
<b>Abbildung 76:</b> ZnS- und PbS-Verwachsungsgrade der Leichtgrüter der Dichtentrennung, bestimmt mittels MLA für die Fraktion 500 µm - 100 µm, 500 W (* CuFeS <sub>2</sub> , KAl <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> ,Al)O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub> ; CaCO <sub>3</sub> , Ca(Fe <sup>2+</sup> ,Mg,Mn)(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ).....	<b>129</b>
<b>Abbildung 77:</b> Korngrößenverteilungen des Zn-Konzentrats (prozentuale Anteile der einzelnen Fraktionen) der Dichte-trennung nach trockener Feinmahlung in der Stabmühle (Mahlkörperfüllungsgrad: 30 %; Materialfüllungsgrad: 4,1 %, relative Drehzahl: 0,78 von n <sub>c</sub> ) .....	<b>130</b>
<b>Abbildung 78:</b> Ausbringen und Konzentrationen der Haupt- und Zielelemente in der Lösung nach schwefelsaurer Laugung des gerösteten Nassherd-Mischkonzentrates (Material: 500 W; c <sub>Feststoff</sub> : 100 g/L; c <sub>Säure</sub> : 2 mol/L ).....	<b>131</b>

## Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 1:</b> Durchschnittliche Gehalte der Hauptmetalle vor und nach der flotativen Aufbereitung .....	<b>4</b>
<b>Tabelle 2:</b> Relevante Parameter der Bondmahlung .....	<b>20</b>
<b>Tabelle 3:</b> Beurteilung des Anreicherungskriteriums der Dichtentrennung .....	<b>22</b>
<b>Tabelle 4:</b> Schematische Darstellung unterschiedlicher Ausprägungen des Randwinkels $\theta$ .....	<b>31</b>
<b>Tabelle 5:</b> Hauptkomponenten und sulfidisch gebundene Zielelemente der eingesetzten Flotationsreagenzien .....	<b>51</b>
<b>Tabelle 6:</b> Produkteigenschaften Lewatit® MonoPlus TP 207 .....	<b>52</b>
<b>Tabelle 7:</b> Produkteigenschaften Puromet™ MTS 9570 (k. A.: keine Angaben) .....	<b>53</b>
<b>Tabelle 8:</b> Produkteigenschaften Amberlite™ IRC 748.....	<b>53</b>
<b>Tabelle 9:</b> Produkteigenschaften Puromet™ MTS 9850.....	<b>54</b>
<b>Tabelle 10:</b> Produkteigenschaften Resinex™ CH-28 .....	<b>55</b>
<b>Tabelle 11:</b> Produkteigenschaften Resinex™ CH-23 Gruppen .....	<b>55</b>
<b>Tabelle 12:</b> Chemische Zusammensetzung des Blei-Zink-Erzes bzgl. der Haupt- und Zielmetalle, Ernst-August-Stollen, Querschlag 500 West .....	<b>60</b>
<b>Tabelle 13:</b> Chemische Zusammensetzung des Pb-Zn-Erzes bzgl. der Haupt- und Zielmetalle, Ernst-August-Stollen, Querschlag 700 West .....	<b>61</b>
<b>Tabelle 14:</b> Parameter der Grob- und Mittelzerkleinerung der Großproben 500 W und 700 W .....	<b>62</b>
<b>Tabelle 15:</b> Darstellung der Parameter zur trockenen Feinmahlung .....	<b>64</b>
<b>Tabelle 16:</b> Massen- und Wertstoffausbringen (WA) sowie Wertstoffkonzentrationen (Konz.) der Siebmetallanalyse des Blei-Zink-Erzes aus Lautenthal 500 W nach Walzenmühle.....	<b>68</b>
<b>Tabelle 17:</b> Massen- und Wertstoffausbringen (WA) sowie Wertstoffkonzentrationen (Konz.) der Siebmetallanalyse des Pb-Zn-Erzes aus Lautenthal 700 W nach Walzenmühle.....	<b>68</b>
<b>Tabelle 18:</b> Ergebnisse der Bondmahlung des Pb-Zn-Erzes aus Lautenthal, Ernst-August- Stollen, Querschlag 500 West .....	<b>70</b>
<b>Tabelle 19:</b> Mittlerer Bondindex für die Trockenmahlung ausgewählter Materialien .....	<b>71</b>
<b>Tabelle 20:</b> Flotationsbedingungen des Sammler-Screenings für das Pb-Zn-Erz der Lagerstätte Lautenthal, 500 W .....	<b>72</b>

<b>Tabelle 21:</b> Flotationsbedingungen der Variation der Sammlerkonzentration für das Pb-Zn-Erz der Lagerstätte Lautenthal, 500 W .....	<b>77</b>
<b>Tabelle 22:</b> Flotationsbedingungen der selektiven Flotation des Pb-Zn-Erzes der Lagerstätte Lautenthal, 500 W .....	<b>80</b>
<b>Tabelle 23:</b> Vergleich der Wertstoffgehalte des Zinkkonzentrates 500 W vor und nach dem Röstprozess .....	<b>95</b>
<b>Tabelle 24:</b> Versuchsbedingungen des Ionenaustauscher-Screening für das Pb-Zn-Erz der Lagerstätte Lautenthal, 500 W .....	<b>104</b>
<b>Tabelle 25:</b> Berechnung von Kapazität, maximalem Aufgabevolumen und Sondermetallkonzentration im Regenerat für den Ionenaustauscher Puromet <sup>TM</sup> MTS 9570 .....	<b>114</b>
<b>Tabelle 26:</b> Spezifische Dichten der im Pb-Zn-Erz enthaltenen und für die nachfolgenden Untersuchungen relevanten Minerale .....	<b>119</b>
<b>Tabelle 27:</b> Anreicherungskriterien und Machbarkeit der Dichtentrennung für die in Lautenthal vorkommenden Minerale .....	<b>120</b>
<b>Tabelle 28:</b> Wertmetallausbringen und -konzentrationen nach der Dichtentrennung auf dem Nassherd (Kornbänder > 2 mm; 2,0 mm > x > 1,0 mm), Teil I .....	<b>123</b>
<b>Tabelle 29:</b> Wertmetallausbringen und -konzentrationen nach der Dichtentrennung auf dem Nassherd (Kornbänder 1,0 > x 0,5 mm; 0,5 mm > x > 0,1 mm), Teil II .....	<b>125</b>
<b>Tabelle 30:</b> Gesamtmassen- und -wertstoffausbringen der Dichtentrennung mittels Nassherd für die Kornbänder > 0,1 mm des Pb-Zn-Erzes, Querschlag 500 W .....	<b>126</b>

## Symbolverzeichnis

Einheit	Bedeutung
%	Prozent
ppm	parts per million
nm	Nanometer
$\mu\text{m}$	Mikrometer
mm	Millimeter
cm	Zentimeter
m	Meter
$\text{cm}^3$	Kubikzentimeter
$\text{m}^2$	Quadratmeter
s	Sekunde
min	Minute
h	Stunde
g	Gramm
t	metrische Tonne
ml	Milliliter
L	Liter
$\dot{V}_G$	Belüftungsrate
mol	Stoffmenge n
c	Reagenzienkonzentration
eq	Äquivalent(konzentration)
pH	negative dekadische Logarithmus der $\text{H}^+$ -Ionen
kWh	Kilowattstunde
rpm	rounds per minute
$^{\circ}\text{C}$	Grad Celsius
$^{\circ}$	Grad (Winkelmaß)
$^{\circ}2\theta$	Messwinkel der RDA
bar	Druck
mV	Millivolt
$x_{20}$	Partikelgröße, bei der 20 % der gesamten Partikeln kleiner jener Partikelgröße sind

$x_{80}$	Partikelgröße, bei der 80 % der gesamten Partikeln kleiner jener Partikelgröße sind
D	Durchmesser
G	Mahlbarkeit
$g^*$	Erdbeschleunigung
l	Länge
$n_c$	kritische Drehzahl
$t_{Kond}$	Konditionierungszeit
U	Umdrehung
W	Arbeitsindex nach Bond
$\Delta\rho$	Anreicherungskriterium
$\theta$	Randwinkel
$v$	Umfangsgeschwindigkeit
$\rho$	Dichte
T	Temperatur

## **Abkürzungsverzeichnis**

<b>Abkürzung</b>	<b>Bedeutung</b>
EDX	Energiedisperse Röntgenspektroskopie
bzw.	beziehungsweise
EM	Edelmetalle
HT-Metalle	Hochtechnologie-Metalle
ICP-MS	Massenspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma
k.A.	keine Angabe
KGV	Korngrößenverteilung
Konz.	Konzentration
MLA	Mineral Liberation Analyzer
MO	Metalloxid
MS	Metallsulfid
MSO <sub>4</sub>	Metallsulfat
PGM	Platingruppenmetall
RDA	Röntgendiffraktometeranalyse
RIP	Resin in Pulp
TGA	thermogravimetrische Analyse
u.a.	unter anderem
vgl.	vergleiche
WA	Wertstoffausbringen
500 W	Probe des Ernst-August-Stollens, Querschlag 500 West
700 W	Probe des Ernst-August-Stollens, Querschlag 700 West

<b>Elementsymbol</b>	<b>Elementname</b>
Ag	Silber
Al	Aluminium
Ba	Barium
Be	Beryllium
Ca	Calcium
Ca	Calcium
Cd	Cadmium
Cl	Chlor
Co	Cobalt
Cs	Cäsium
Cu	Kupfer
Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	Eisen
Ga	Gallium
H	Wasserstoff
Hg	Quecksilber
K	Kalium
La	Lanthan
Li	Lithium
Mg	Magnesium
Mn	Mangan
Na	Natrium
Na	Natrium
Ni	Nickel
O <sub>2</sub>	Sauerstoff
Pb	Blei
Rb	Rubidium
S	Schwefel
Sc	Scandium
Sr	Strontium
Th	Thorium
Zn	Zink



Verbindung	Bedeutung	Mineralformel	Mineralname
		$\text{Ca}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$	Ankerit
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Calciumhydroxid	$\text{CaCO}_3$	Calcit
$\text{CaCO}_3$	Calciumcarbonat	$\text{CuFeS}_2$	Kupferkies
$\text{CaO}$	Calciumoxid	$\text{CuS}$	Covellit, Covellin
$\text{CH}_3$	Methylgruppe	$\text{Fe}_n\text{S}_{n+1}$	Pyrrhotin
$\text{CO}_2$	Kohlendioxid	$\text{FeO}(\text{OH})$	Goethit
$\text{COO}^-$	Carboxylgruppe	$\text{FeS}_2$	Pyrit
$\text{CuSO}_4$	Kupfersulfat	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3, \text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$	Muskovit
$\text{H}_2\text{O}$	Wasser	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	Albit
$\text{H}_2\text{S}$	Schwefelwasserstoff	$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	Jarosit
$\text{H}_2\text{SO}_3$	Schweflige Säure	$\text{NiS}$	Millerit
$\text{H}_2\text{SO}_4$	Schwefelsäure	$\text{PbS}$	Bleiglanz
$\text{HCl}$	Salzsäure	$\text{SiO}_2$	Quarz
$\text{HCO}_3^-$	Hydrogencarbonat	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4$	Willemite
$\text{HNO}_3$	Salpetersäure	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	Zinkferrit
$\text{InPO}_4$	Indiumphosphat	$\text{ZnO}$	Zinkoxid
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	Amingruppe	$\text{ZnS}$	Zinkblende
$\text{NaOH}$	Natronlauge		
$\text{R}_3\text{N}^+$	Ammoniumgruppe		
$\text{SO}_2$	Schwefeldioxid		
$\text{SO}_3$	Schwefeltrioxid		
$\text{ZnSO}_4$	Zinksulfat		

## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unzulässige Hilfe Dritter verfasst habe.

Die aus fremden Quellen wörtlich oder sinngemäß übernommenen Texte, Gedankengänge, Konzepte usw. in meinen Ausführungen habe ich als solche eindeutig gekennzeichnet und mit vollständigen Verweisen auf die jeweilige Urheberschaft und Quelle versehen.

Die vorliegende Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

---

Ort, Datum

---

Unterschrift VerfasserIn

# Lebenslauf

## *Persönliche Angaben*

Name	Andrea Haas
Geburtsdatum	16.10.1988
Geburtsort	Bad Schwalbach

## *Beschäftigungsverhältnisse*

---

Seit 11/2015	Anstellung als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Aufbereitung, Deponietechnik und Geomechanik Technische Universität Clausthal
02/2014 bis 10/2015	Anstellung als studentische Hilfskraft am Institut für Aufbereitung, Deponietechnik und Geomechanik Technische Universität Clausthal
10/2008 bis 05/2010	Anstellung als Verkäuferin bei der Glockenbrot Bäckerei GmbH & Co. OHG

## *Ausbildung*

---

10/2013 bis 10/2015	Abschluss als Master of Science im Studiengang Umweltverfahrenstechnik & Recycling (Note 1,3) der Technischen Universität Clausthal <i>Titel der Masterarbeit:</i> Untersuchungen zur Kupferrückgewinnung aus Müllverbrennungsschlacken < 0,16 mm mittels Flotation (Note 1,0)
10/2010 bis 08/2013	Abschluss als Bachelor of Engineering im Studiengang Umwelttechnik (Note 1,3) der Hochschule RheinMain Rüsselsheim <i>Titel der Bachelorarbeit:</i> Umwelttechnische Relevanz von SF <sub>6</sub> – Nutzung, Recycling und Substitutionsmöglichkeiten (Note 1,0)
06/2008	Abitur (Note 2,4) Carl-von-Ossietzky-Schule, Wiesbaden